LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

LE PRINCIPE DE CONTINUITÉ ET LA THÉORIE DES QUANTA

Par Alfred LANDÉ,

Professeur de Physique, Ohio State University, Columbus, Ohio [1].

Sommaire. — L'ancienne théorie des quanta a eu pour origine l'effort de Max Planck pour surmonter le paradoxe de discontinuité inhérent au théorème classique de l'équipartition de l'énergie. La théorie quantique moderne peut être déduite d'un postulat de continuité pour l'entropie permettant de tourner le paradoxe de discontinuité de Gibbs. La superposition des amplitudes de probabilités est la conséquence naturelle d'un postulat relatif à la loi de corrélation existant entre les diverses probabilités, postulat suivant lequel cette loi de corrélation est générale, ne favorise aucun état particulier et, par conséquent, est symétrique par rapport à tous les états.

Le sujet de cette Conférence est une déduction systématique des concepts et des règles formelles de la théorie quantique, à partir de postulats physiques simples, en attachant une importance particulière à la probabilité considérée comme un élément irréductible de la physique moderne. Aussi longtemps que les règles quantiques de probabilité sont basées sur un résultat expérimental négatif, sur notre incapacité à traduire des résultats exactement prévisibles dans les expériences de microphysique, on peut toujours garder l'espoir qu'une investigation plus serrée permettrait de déceler un déterminisme caché derrière ces mécanismes atomiques apparemment incontrôlables. En revanche, tout espoir de restaurer le déterminisme serait perdu si l'on pouvait montrer que la théorie quantique avec ses lois de probabilité est une conséquence naturelle et positive de principes empiriques d'un caractère général et presque évident. Dans ce qui suit, nous essayons de montrer que les concepts et les règles formelles de la physique quantique peuvent être déduits du principe de *continuité* pour les relations déterministes de cause à effet, principe qui s'énonce ainsi : « la grandeur de l'effet varie de façon continue avec la grandeur de la cause », et qui est appliqué au domaine de la thermodynamique, en particulier à l'entropie de diffusion de deux substances.

On peut se rappeler, à ce sujet, que la première théorie quantique de Max Planck en 1900 avait été édifiée pour surmonter un paradoxe de discontinuité inacceptable, inhérent à la thermodynamique statistique classique. En accord avec le théorème de l'équipartition, l'énergie thermique d'une particule dans un bain calorifique de température T a la valeur $3kT$, que la particule soit liée étroitement à sa position d'équilibre ou que la liaison soit lache, c'est-à-dire que la période de vibration τ de la particule soit courte ou longue. D'autre part, lorsque la particule est fixe avec une période de vibration $\tau = 0$, son énergie thermique ne peut être que 0. Il faudrait donc s'attendre à un changement brusque de l'énergie thermique, de 0 à $3kT$, produit par une cause infiniment petite : la libération, à un degré aussi petit que l'on veut, d'une particule primitivement fixe. Évidemment l'alternative aiguë : « ou bien fixe, ou bien libre » doit être remplacée en thermodynamique statistique par l'introduction de différents degrés de fixité et c'est précisément ce qu'a fait Max Planck avec sa fameuse hypothèse quantique : $E = nh\nu$. Cette hypothèse était, cependant, l'intuition d'un génie; elle n'était pas une conséquence nécessaire du postulat de *continuité pour l'énergie* thermique d'une particule considérée comme une fonction de sa période de vibration.

[1] Conférence faite devant la Société française de Physique, à la Sorbonne, le 3 juin 1954, pendant la 51e Exposition d'Instruments et Matériel Scientifiques.

En revanche, nous verrons qu'un postulat de *continuité pour l'entropie,* fondé sur le deuxième principe de la thermodynamique, plutôt que sur le premier, conduit directement à la structure fondamentale de la théorie quantique au moyen d'un raisonnement simple, sans faire appel à beaucoup d'intuition. Considérons une autre discontinuité de la thermodynamique statistique classique : le paradoxe de Gibbs relatif à la discontinuité de l'entropie. Lorsque deux gaz A et B diffusent, à partir de volumes V séparés, dans le volume commun $2V$, ce processus produit une augmentation définie δS de l'entropie S, égale à $\delta S = R \ln 2$ par molécule-gramme. En accord avec les idées classiques, ceci est supposé valable lorsque les deux gaz sont différents, sans que la question se pose de savoir à quel degré ils sont différents. Par ailleurs, lorsque les deux gaz sont égaux (c'est-à-dire identiques), leur diffusion produit $\delta S = 0$. Considérons maintenant deux gaz de la même espèce de particules mais dans deux *états* différents A et B. Le terme « état » est utilisé ici dans sa signification la plus générale et n'a pas besoin d'être spécifié à ce point de notre discussion. Supposons par exemple que A et B soient deux états d'orientation de nos particules, faisant entre eux un angle γ. Aussi longtemps que la différence angulaire γ entre les particules du gaz A et celle du gaz B est finie, même lorsque γ est aussi petit que l'on veut, la diffusion des gaz A et B produit $\delta S = R \ln 2$. Cependant, lorsque γ a décru de cette valeur aussi petite que l'on veut jusqu'à 0 exactement les deux gaz sont identiques et δS devient 0. Ce résultat de la thermodynamique statistique est physiquement inacceptable puisqu'il est en contradiction avec le postulat de continuité pour les relations de cause à effet. Au lieu de faire une distinction brutale entre l'égalité $A = B$ et l'inégalité $A \neq B$ avec respectivement les deux valeurs $\delta S = R \ln 2$ et 0, il faudra introduire entre deux états A et B d'une particule différents degrés d'« égalité fractionnaire » qui conduiraient à diverses valeurs intermédiaires de δS. La valeur classique $\delta S = R \ln 2$ considérée plus haut correspond à la séparabilité physique (à l'aide de diaphragmes sélectifs ou autres filtres, au sens le plus général) des gaz A et B dans le cas $A \neq B$, alors que la valeur $\delta S = 0$ dans le cas $A = B$ exprime simplement leur inséparabilité au moyen de méthodes physiques, c'est-à-dire en utilisant un filtre. Par conséquent, l'égalité fractionnaire $A \sim B$ doit signifier une sorte de séparabilité fractionnaire. La manifestation physique de cette séparabilité fractionnaire conduira directement aux fondations de la théorie quantique.

Afin de comprendre le concept nouveau de séparabilité fractionnaire, considérons un diaphragme semi-perméable ou *filtre* qui laisse passer les particules dans l'état A mais les rejette lorsqu'elles sont dans un état $\bar{A}$, ce qui définit l'état $\bar{A}$ comme un état totalement différent de A. Ces deux cas sont représentés sur les figures 1 et 2. La figure 1 représente le cas de particules incidentes, dans un état A passant au travers du filtre A, tandis que la figure 2 montre le rejet des particules $\bar{A}$. Supposons maintenant que les particules incidentes se trouvent dans un état B, tel qu'il existe une relation d'égalité fractionnaire entre les états A et B (possibilité impliquée par le principe de continuité).

Dans ce cas, nous devrons nous attendre à ce que la réaction des particules B en présence du filtre A soit intermédiaire entre celles des figures 1 et 2. En particulier, si B est encore très voisin de A, le résultat doit être très similaire à celui de la figure 1,

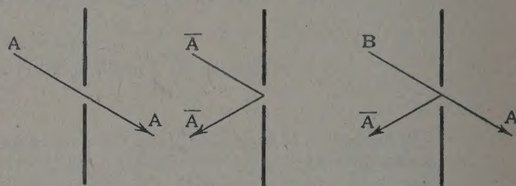


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

c'est-à-dire : la plupart des particules B passeront, quelques-unes seront rejetées. Le contraire se produira si B est presque totalement différent de A En général, lorsque $B \sim A$, nous nous attendrons à ce qu'une certaine fraction des B incidents passe au travers du filtre A, la fraction restante étant rejetée, comme l'indique l'*effet de partage* de la figure 3. Puisque la fraction de B qui passe se comporte comme si elle était constituée par des particules dans l'état A, il est approprié de prendre cette fraction de passage comme définition quantitative de la fraction d'égalité $q(A, B)$. Pour une particule individuelle arrivant dans l'état B sur le filtre A, la quantité $q(A, B)$ exprime la probabilité de passage et $1-q$ la probabilité de rejet. L'incertitude, fait son apparition en conséquence directe du postulat de continuité qui exige l'existence de cas intermédiaires entre $A = B$ (entropie de différence $\delta S = 0$) et $A \neq B$ (entropie de différence $\delta S = R \ln 2$).

On peut, en utilisant un raisonnement physique simple, en conclure que les particules qui, en passant au travers du filtre A, se comportent comme des particules A sont, en fait, des particules A, c'est-à-dire que la fraction $q(A, B)$ des particules B incidentes passe au travers du filtre A en vertu d'une propriété de sauter, au contact de ce filtre, de l'état originel B au nouvel état A et de rester dans ce nouvel état (à moins d'être soumise à une nouvelle épreuve avec un filtre C); de même, la fraction rejetée $1-q$ est constituée par des particules qui, au contact du filtre A sautent à l'état A et y

restent. Cette réaction est représentée sur la figure 3. Elle répond à la question de savoir comment et pourquoi des particules B passent et d'autres sont rejetées. Nous sommes ainsi arrivées au *partage* d'un rayon incident de particules B en deux « états composants » A et $\bar{A}$ avec des intensités relatives définies, égales à q et $1 - q$, qui représentent les probabilités de transition de B à A et $\bar{A}$ respectivement en réponse à la sommation d'avoir à choisir entre A et $\bar{A}$.

Même indépendamment de telles considérations physiques, on peut voir que l'introduction d'une égalité fractionnaire en supplément à l'identité et à l'inégalité totale (inséparabilité et séparabilité totale) offre la possibilité de répartir tous les états possibles d'une certaine espèce de particules (ou de systèmes mécaniques) en séries d'états mutuellement séparables (c'est-à-dire mutuellement exclusifs, c'est-à-dire mutuellement orthogonaux), en procédant de la façon suivante : Sur une liste de *tous* les états, on peut choisir d'abord une série d'états $A_1, A_2, A_3, \ldots$ qui sont totalement différents, c'est-à-dire totalement séparables les uns des autres à l'aide de filtres. Lorsque cette série est « complète », on peut ensuite choisir, parmi les états restant sur la liste, une autre série complète d'états mutuellement orthogonaux B_1, $B_2, B_3, \ldots$, puis une autre série C, et ainsi de suite jusqu'à ce que la liste complète soit épuisée; chaque état a alors trouvé sa place dans l'une des séries orthogonales. A titre d'exemple, considérons l'électron d'un atome d'hydrogène, sans tenir compte du spin. Une série d'état, complète et orthogonale, est constituée par tous les états de position correspondant aux différentes valeurs de trois coordonnées (x, y, z). Une autre série est constituée par les divers états $(E, L, Z) =$ (énergie, moment angulaire, composante du moment angulaire suivant l'axe des z), habituellement décrits au moyen des trois nombres (n, l, m). Une troisième série est constituée par les états $(E, L, Z^*) = (n, l, m^*)$, où Z^* désigne la composante du moment angulaire suivant une autre direction de référence, etc. (Par suite de la « dégénérescence », la répartition de tous les états en séries orthogonales n'est pas unique.)

Les membres d'une même série sont mutuellement inégaux avec les fractions d'égalité

$$q(A_k, A_{k'}) = \delta_{kk'}, \qquad q(B_j, B_{j'}) = \delta_{jj'}, \qquad \ldots \quad (1)$$

tandis qu'il existe, entre les membres de séries différentes, un q fractionnaire compris entre 0 et 1. La somme des fractions (de passage) est évidemment égale à l'unité

$$\sum q(A_k, B_j) = 1 \qquad \text{et} \qquad \sum_k q(B_j, A_k) = 1. \quad (2)$$

De plus, on peut montrer que, pour des raisons d'ordre thermodynamique, il doit exister une relation de symétrie telle que

$$q(A_k, B_j) = q(B_j, A_k), \quad (3)$$

c'est-à-dire que la fraction du gaz A_k passant à travers un filtre B_j est égale à la fraction du gaz B_j passant à travers un filtre A_k. Pour des raisons thermodynamiques de même nature, afin d'éviter une contradiction avec le second principe, la multiplicité M de la série A (c'est-à-dire le nombre M des états appartenant à la série A) doit être égal à la multiplicité de la série B, de la série C, etc. Par exemple, la multiplicité de la série (x, y, z) est $M = \infty$. et la multiplicité des séries (E, L, Z) et (E, L, Z*), est aussi $M = \infty$. Mais si nous considérons une « catégorie restreinte » de particules, par exemple le même électron dans l'état d'énergie E_n, avec $n = 3$, cette particule ne possède alors que des séries orthogonales de multiplicité 9, ce qui signifie qu'il existe neuf valeurs possibles pour les couples de nombre (l, m), (l, m^*), ... Cette même particule n'a pas d'états de position (x, y, z) puisque l'une quelconque de ces positions supprimerait la restriction $E = E_3$ imposée à l'énergie, en rendant possibles pour la particule toutes les valeurs E_n. La multiplicité commune des séries orthogonales A, B, C, ... (M pouvant être fini ou infini) conduit à des matrices q à M lignes et M colonnes, c'est-à-dire à des matrices carrées du type

$$\left.\begin{matrix} q(A_1, B_1) & q(A_1, B_2) & \ldots & q(A_1, B_M) \\ q(A_2, B_1) & q(A_2, B_2) & \ldots & q(A_2, B_M) \\ \ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots & \ldots\ldots \end{matrix}\right\} = \{ q(A.B) \}. \quad (4)$$

Les propriétés des fractions de passage ou probabilités q traduites par les équations (1) à (4) ci-dessus sont importantes pour la théorie quantique.

La plus caractéristique est la règle de superposition pour les amplitudes de probabilité qui conduit à la « mécanique matricielle » de Born-Heisenberg et la « mécanique ondulatoire » de de Broglie-Schrödinger. Cette règle de superposition est souvent considérée comme l'expression d'un « principe de dualité » plutôt mystérieux entre les aspects ondulatoire et corpusculaire de la matière. Cependant cette dualité, ou plutôt la complémentarité entre « espace-temps » et « énergie-moment », reflète seulement un aspect particulier, encore qu'important, alors que la règle générale de superposition [*voir* (5)] est valable même lorsque les ψ ne sont pas périodiques.

Imaginons que toutes les fractions de passage ou probabilités de transition $q(A, B)$ de la matrice (4) aient été observées expérimentalement. Supposons de même que les éléments de la matrice $\{q(B, C)\}$ aient aussi été observés. La question se pose alors de savoir si $\{q(A, B)\}$ et $\{q(B, C)\}$ déterminent $\{q(A, C)\}$ en vertu d'une loi mathématique de corrélation entre les q. Pour être générale, cependant, la même règle formelle doit aussi déterminer les éléments de

$\{q(A, B)\}$ à partir de ceux de $\{q(A, C)\}$ et $\{q(B, C)\}$; autrement dit, la loi de corrélation doit être reproductible, elle doit par conséquent être symétrique par rapport aux séries A, B et C. A partir de considérations simples, illustrées par la figure 4, on peut

Fig. 4.

imaginer que la loi de corrélation puisse s'écrire

$$q(A_k, C_m) = \sum_j q(A_k, B_j)\, q(B_j\, C_m)$$

et inversement

$$q(A_k, B_j) = \sum_m q(A_k, C_m),\, q(C_m, B_j).$$

Toutefois la première formule, si l'on résoud par rapport à $q(A_k, B_j)$, conduit à un résultat tout à fait différent de celui de la seconde formule et en contradiction avec lui ; la formule ci-dessus ne se reproduit pas, elle n'est pas symétrique par rapport à A, B, C. Une solution acceptable, symétrique et reproductible, du problème de corrélation entre les éléments de $\{q(A, B)\}$, $\{q(B, C)\}$ et $\{q(A, C)\}$ peut être trouvée à partir d'une analogie mathématique. En accord avec (2), la somme des éléments de chaque ligne ou colonne d'une matrice $\{q\}$ est égale à l'unité. Cela rappelle une règle de sommation similaire, valable pour la matrice des carrés des cosinus directeurs, $\cos^2(A_k, B_j)$, relatifs à deux axes A_k et B_j appartenant à des systèmes d'axes orthogonaux A et B. Entre les cosinus eux-mêmes, existe la formule de transformation bien connue :

$$\cos(A_k, C_m) = \sum_j \cos(A_k, B_j) \cos(B_j, C_m)$$

qui est reproductible. Par conséquent, on peut considérer que la série des états A_1, A_2, ... se comporte symboliquement comme un système d'axes orthogonaux, les q comme les carrés des cosinus, et leurs racines carrées comme les cosinus. Ces dernières, définies par

$$\psi(A_k, B_j) = \pm \sqrt{q(A_k, B_j)}$$

satisfont donc à la loi de corrélation

$$\psi(A_k, C_m) = \sum_j \psi(A_k, B_j)\, \psi(B_j, C_m), \qquad (5)$$

qui est bien reproductible si les signes + ou — sont choisis de telle manière que, dans la matrice $\psi(A_k, B_j)$ la somme des produits deux à deux des éléments d'une ligne et des éléments d'une autre ligne soit égale à zéro, la même condition s'appliquant également aux colonnes. Cette condition réduit les M^2 signes dans la matrice $\{\psi\}$ a seulement M signes arbitraires.

La solution ci-dessus du problème de corrélation peut maintenant être généralisée en introduisant, au lieu du signe bivalent $\pm$, une phase multivalente dans un ψ complexe défini par

$$\psi(A_k, B_j) = \sqrt{q(A_k, B_j)} \exp(i\varphi_{kj}). \qquad (6)$$

En dépit de ces phases indéterminées, la loi de corrélation (5) reste reproductible si l'on décide que $\varphi_{kj} = -\varphi_{jk}$, de telle sorte que $\psi(A_k, B_j)$ soit complexe conjugué de $\psi(B_j, A_k)$ et si les valeurs des phases sont choisies de telle manière que, dans chaque matrice ψ, la somme de produits deux à deux des éléments d'une ligne et des conjugués des éléments d'une autre ligne quelconque soit égale à zéro (la même condition étant imposée aux colonnes), ce qui réduit les M^2 phases arbitraires dans une matrice ψ à M seulement. La formule (5) est la fameuse loi de superposition pour les amplitudes de probabilité ψ, définies en fonction des probabilités q par l'équation (6). Bien qu'il n'ait jamais été démontré que (5) et (6) constituent la solution la plus générale du problème de corrélation entre les q, aucun mathématicien n'a jamais trouvé une solution plus générale. Si une telle solution, plus générale, devait un jour être découverte (ce qui est plutôt improbable), elle représenterait la généralisation la plus intéressante de la théorie quantique d'aujourd'hui.

L'objet de ces considérations était de montrer que les concepts et les règles formelles de la théorie quantique peuvent être déduits de principes physiques simples et presque évidents. Il en est ainsi, en particulier, pour la répartition de tous les états d'un type donné de particules ou de systèmes de particules en séries d'états orthogonaux avec une égalité fractionnaire entre les membres de deux séries différentes. Cette égalité fractionnaire se manifestant comme une séparabilité fractionnaire dans un effet de partage contrôlé par des rapports de probabilités. Tout ceci est la conséquence du principe de continuité appliqué à l'entropie de diffusion. En outre, la règle de superposition pour les amplitudes de probabilités ψ ne doit pas être acceptée simplement comme une caractéristique étrange de la physique quantique, mais peut être considérée comme la réponse naturelle à l'exigence d'avoir à trouver une loi générale de corrélation entre les probabilités de transition, qui soit symétrique par rapport à tous les états, c'est-à-dire qui

ne favorise pas un état ou un groupe d'états au détriment des autres. Il existe deux autres règles fondamentales pour la théorie quantique. La première concerne l'interaction entre des particules identiques en résonance symétrique ou antisymétrique. La seconde est la règle de commutation de Born-Heisenberg ou la règle de Schrödinger proposant de remplacer un moment par un opérateur différentiel. Ces règles peuvent également être considérées comme conséquences de postulats physiques simples et presque évidents (2).

(2) Pour plus de détails, l'auteur renvoie à sa monographie : *Foundations of Quantum Theory, a Study in Continuity and Symmetry*, Yale University Press et Oxford University Press, 1955.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 16, MAI 1955, PAGE 357.

SUR QUELQUES PHÉNOMÈNES MAGNÉTO-OPTIQUES LIÉS A LA RÉSONANCE MOLÉCULAIRE DES GAZ DANS LE DOMAINE DES HYPERFRÉQUENCES

Par Adriano GOZZINI,

Institut de Physique de l'Université de Pise.

Sommaire. — L'auteur prévoit quelques nouveaux effets magnéto-optiques (tels que biréfringence et rotation Faraday) liés à la résonance moléculaire des gaz. Il en donne d'abord une analyse qualitative, puis précise la nature des phénomènes prévus dans un cas concret.

Des effets magnéto-optiques ont été prévus par A. Kastler [1] dans les régions d'absorption paramagnétiques, et ont été mis en évidence dans les substances solides para- et ferro-magnétiques [2]. De tels effets doivent apparaître aussi dans les gaz paramagnétiques, mais ils n'ont pas été mis en évidence jusqu'à présent.

Nous nous proposons ici d'examiner si des effets de ce genre peuvent se présenter aussi, avec une intensité appréciable, dans les substances non paramagnétiques à l'état de vapeur, au voisinage immédiat d'une transition moléculaire. Des phénomènes de ce genre présenteraient, en effet, un grand intérêt pour l'étude de l'effet Zeeman des transitions moléculaires, en permettant la détermination de la valeur et du signe des facteurs gyromagnétiques [3].

Biréfringence magnétique. — *a.* Considérons un gaz ayant une raie d'absorption à la fréquence ν_0, et supposons qu'une onde plane linéairement polarisée, de même fréquence ν_0, se propage dans ce milieu. L'onde, après un parcours l, aura subi une atténuation, tout en gardant son état de polarisation. Plaçons maintenant le gaz dans un champ magnétique constant H_0 perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde, la direction de H_0 formant avec la direction du vecteur électrique de l'onde un angle de 45°. On peut considérer l'onde comme résultante de deux ondes linéairement polarisées avec les vecteurs électriques respectivement parallèle et normale à H_0. La composante ayant le vecteur électrique parallèle à H_0 est toujours absorbée, ayant la fréquence et la polarisation correctes pour la transition π. Si l'intensité de H_0 est suffisamment élevée, le gaz est transparent pour l'autre composante, qui ne possède pas la polarisation correcte pour la raie non perturbée, ni la fréquence correcte pour une des transitions σ. Il en résulte que les deux composantes émergeront du diélectrique avec des amplitudes différentes et le vecteur électrique de l'onde émergente aura subi une rotation par rapport à celui de l'onde incidente.

b. Supposons maintenant que la fréquence de l'onde soit $\nu_1 \neq \nu_0$, toutes les autres conditions expérimentales étant les mêmes que dans l'expérience précédente. ν_1 est différent de ν_0, ce qui suffit pour rendre le milieu parfaitement transparent pour l'onde en l'absence du champ H_0. Soumettons le gaz au champ H_0 comme dans le cas précédent et supposons que H_0 est tel que la fréquence d'une transition σ soit exactement ν_1. Cette fois, c'est la composante perpendiculaire qui sera absorbée, tandis que la composante parallèle ne le sera pas. Il se produira encore une rotation du vecteur électrique, cette fois en sens inverse du cas précédent.

Des considérations analogues s'appliquent à l'effet Stark, où se produit la biréfringence électrique.

Effet Faraday. — Supposons encore que la fréquence ν_1 de l'onde soit différente de ν_0, comme dans

l'expérience *b* du cas précédent, de sorte que le gaz est complètement transparent en l'absence du champ magnétique. Soumettons maintenant le gaz à un champ magnétique parallèle à la direction de propagation de l'onde (direction dans laquelle se fait l'observation dans toutes les expériences), l'intensité du champ étant telle que la fréquence de l'une des composantes σ soit très voisine de ν_1. Dans ces conditions, une des deux composantes circulairement polarisées en sens contraire, en lesquelles peut se décomposer l'onde plane, sera absorbée, tandis que l'autre ne le sera pas. Pour la valeur du champ magnétique pour laquelle la fréquence de la composante σ sera précisément égale à celle de l'onde, l'indice de réfraction du milieu sera le même pour les deux composantes, et la radiation émergente sera polarisée elliptiquement, le grand axe de l'ellipse étant parallèle à la direction du vecteur électrique de l'onde incidente. Pour des champs très voisins de celui-là, le milieu aura des indices différents pour les deux composantes, et l'on aura aussi une rotation du vecteur électrique, dont l'allure en fonction du champ magnétique sera celle d'une courbe de dispersion anomale.

Considérations quantitatives. — Soit $Oxyz$ un système de coordonnées cartésiennes orthogonales, et considérons une onde plane, de fréquence ν se propageant dans la direction z, et ayant pour composantes, en $z = 0$,

$$E_x = E_y = E\cos 2\pi\nu t, \qquad E_z = 0.$$

Le demi-espace $z > 0$ étant rempli d'un gaz dont les molécules ont un état fondamental $^1\Sigma$, et supposons qu'une transition entre deux niveaux de rotation adjacents donne lieu à une raie d'absorption à la fréquence ν_0, α_0 étant le coefficient d'absorption du gaz à la fréquence ν_0. Soit ν_1 la fréquence de l'onde, très voisine de ν_0. Les composantes du vecteur électrique de l'onde seront, en $z = l$,

$$E_x = E_y = E\,e^{-\frac{2\pi\nu_1}{c}kl}\cos(2\pi\nu_1 t + \varphi_0), \qquad E_z = 0,$$

où k est le coefficient d'extinction du milieu, lié au coefficient d'absorption $\left(\frac{2\pi\nu_1}{e}k = \frac{\alpha}{2}\right)$, et φ_0 dépend de ν_1 et l.

Appliquons maintenant un champ magnétique statique H_0 suivant l'axe x. En négligeant la contribution éventuelle des spins nucléaires, la seule contribution au moment magnétique sera celle de la rotation. Dans ce cas la décomposition de la transition rotationnelle $J \to J'$ sera [4]

$$\overline{\Delta\nu} = -\frac{g_J\beta_N}{h}\Delta M_J H_0,$$

où l'on a supposé égaux les facteurs g_J, $g_{J'}$.

Pour la composante E_x, parallèle à H_0, la règle de sélection est $\Delta M_J = 0$. Il en résulte $\overline{\Delta\nu} = 0$ et le milieu est encore absorbant. Pour les composantes σ, la règle de sélection est $\Delta M = \pm 1$. Il en résulte

$$|\overline{\Delta\nu}| = \frac{g\beta H_0}{h}.$$

Si H_0 est assez fort pour que $|\overline{\Delta\nu}| \gg \Delta\nu$, où $\Delta\nu$ est la demi-largeur de la raie d'absorption, le milieu sera transparent pour E_y. On aura donc, en $z = l$,

$$E_x = E\,e^{-\frac{2\pi\nu_1}{c}kl}\cos(2\pi\nu_1 t - \varphi_0),$$
$$E_y = E\cos(2\pi\nu_1 t - \varphi_1), \qquad E_z = 0.$$

Si ν_1 est égal à ν_0,

$$\frac{2\pi\nu_0 k_0}{c} = \frac{\alpha_0}{2}, \qquad \varphi_1 = \varphi_0$$

et la polarisation de l'onde est encore rectiligne, mais le vecteur électrique de l'onde aura subi une rotation de

$$\theta = \frac{\alpha_0}{4}l$$

tendant à le rendre orthogonal à H_0.

Si ν_1 est très voisine de ν_0, il se produit aussi une différence de phase, entre E_x et E_y, ce qui entraîne une ellipticité de la radiation émergente.

La différence maximum des indices de réfraction du milieu dans les directions x et y est, en valeur absolue,

$$n_x - n_y = \frac{k_0}{2},$$

et la différence de phase, en $z = l$,

$$\varphi_1 - \varphi_0 = \varphi = \frac{\alpha_0}{4}l.$$

En négligeant la petite différence d'amplitude entre E_x et E_y, l'on a, pour l'ellipticité de la radiation émergeante,

$$\frac{E_{\min}}{E_{\max}} = \operatorname{tg}\frac{\varphi}{2} = \frac{\alpha_0}{8}l$$

et, pour le rapport des puissances dans les directions d'intensité minimum et maximum,

$$\frac{P_{\min}}{P_{\max}} = \left(\frac{E_{\min}}{E_{\max}}\right)^2 = \frac{\alpha_0^2 l^2}{64}.$$

Si ν_1 est plus éloignée de ν_0, de sorte que le gaz est transparent pour l'onde en absence du champ H_0, en introduisant un champ H_0 d'intensité telle que la fréquence d'une des composantes σ soit ν_1, seule la composante E_y se trouvera absorbée et le vecteur électrique de l'onde subira une rotation tendant à le rendre parallèle à H_0, de valeur

$$\theta = \frac{\alpha_0}{8}l.$$

Pour les valeurs de H_0 telles que la fréquence d'une des composantes, σ est très voisine de ν_1, il y a aussi une ellipticité, dont la valeur maximum est, cette fois, $\frac{\alpha_0 l}{16}$.

Dans les mêmes conditions, si l'on introduit H_0 suivant la direction z, on observe seulement les composantes σ circulairement polarisées (toujours dans l'hypothèse d'un effet Zeeman normal). Si ν_1 coïncide exactement avec la fréquence d'une des composantes σ, les deux composantes circulaires dans lesquelles peut se décomposer l'onde seront, après un parcours l, encore en phase, mais leurs amplitudes seront différentes

$$E_+ = \frac{E\sqrt{2}}{2} e^{-\frac{2\pi\nu_1}{c} k_0 l}, \qquad E_- = \frac{E\sqrt{2}}{2},$$

ou vice-versa, suivant le signe du facteur g, la différence $\nu_1 - \nu_0$ et le sens du champ magnétique. La polarisation de l'onde est devenue elliptique, le grand axe de l'ellipse étant parallèle à la direction du vecteur électrique de l'onde incidente. On a pour le rapport des puissances reçues dans les directions d'intensité minimum et maximum

$$\frac{P_{\min}}{P_{\max}} = \left(\frac{E_{\min}}{E_{\max}}\right)^2 = \frac{\alpha_0^2 l^2}{16}.$$

Si ν_1 est très voisine, mais ne coïncide pas avec la fréquence de la composante σ, le milieu présente des indices de réfraction différents pour les deux composantes circulaires. La valeur maximum de la différence $n_+ - n_-$ est, en valeur absolue,

$$\frac{k_0}{2} = \frac{\alpha_0 c}{8\pi\nu_1}.$$

Il s'en suit que le maximum de la rotation Faraday sera, après un parcours l,

$$\theta = \frac{\alpha_0}{8} l.$$

Exemple. — Considérons, à titre d'exemple, l'ordre de grandeur des effets qu'on peut prévoir dans le cas de NH_3, à la fréquence de 23 870,1 MHz correspondant à la raie $J = K = 3$ du spectre d'inversion. A une pression suffisamment faible, et avec une puissance incidente de l'ordre du microwatt, pour éviter les phénomènes de saturation, l'on a [5]

$$\alpha_0 = 6.10^{-4}\,\text{cm}^{-1}, \qquad \Delta\nu = 0,3\ \text{MHz}.$$

L'effet Zeeman de NH_3 a été étudié par Coles et Good [6] ainsi que par Jen [7]. La valeur du facteur g trouvé est $g = 0,477$ indépendant de J et K.

Avec une telle valeur de g, la séparation des composantes σ est de 0,72 MHz pour 1000 gauss. En appliquant un champ H_0 de 5 000 gauss suivant l'axe x, la séparation des composantes σ est suffisante pour que le milieu soit transparent pour la composante E_y. On a, après un parcours d'un mètre, avec $\nu_1 = 23\,870,1$ MHz

$$\theta = \frac{\alpha_0 l}{4} = 1,5.10^{-2} \text{ radian}, \quad = 51',$$

valeur aisément détectable.

Pour ν_1 très voisine de 23 870,1 MHz, la valeur maximum de la puissance reçue dans la direction d'intensité minimum est

$$P_{\min} = \frac{\alpha_0^2 l^2}{64} P_{\max} \simeq 5.10^{-11} \text{ W},$$

valeur 100 fois supérieure à la puissance minimum détectable avec un récepteur superhétérodyne.

Si H_0 est appliqué suivant la direction de propagation, sa valeur peut être de 2 500 gauss. Pour ν_1 coïncidant avec la fréquence d'une des composantes σ l'on a pour la puissance minimum reçue

$$P_{\min} = 2.10^{-10} \text{ W},$$

et, pour des fréquences voisines de celle-ci, l'amplitude maximum de la rotation Faraday sera

$$\theta = 26'.$$

Manuscrit reçu le 15 novembre 1954.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Kastler A. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 1640; 1950, **231**, 1462.
[2] *Voir* bibliographie citée dans : Kastler A. — *Supp. Nuovo Cimento*, 1952, **3**, 314.
Voir aussi : Battaglia A., Gozzini A. et Polacco E. — *Nuovo Cimento*, 1953, **10**, 1205.
[3] Jen C. K. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 197.
[4] Gordy W., Smith W., Trambarulu R. — Microwave Spectroscopy, 1953, p. 174.
[5] Carter R. et Smith W. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1053.
[6] Coles D. et Good W. — *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 979.
[7] Jen C. K. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1396; 1951, **81**, 197.

LE SYNCHROTRON ET SES PROBLÈMES [1]

Par E. PERSICO,

Institut de physique de l'Université, Rome.

Sommaire. — On rappelle les parties essentielles d'un synchrotron et le principe de son fonctionnement. On donne un bref aperçu des problèmes que pose le projet d'une telle machine, notamment le calcul des oscillations horizontales et verticales des particules, qui influencent fortement les dimensions et le coût de la machine. La théorie de la relativité joue dans ces calculs un rôle essentiel. On expose enfin le principe de la « focalisation intense », visant à réduire l'amplitude des dites oscillations.

Introduction. — On sait que depuis vingt-deux ans, dès que Cockroft et Walton obtinrent les premières réactions nucléaires avec des particules accélérées artificiellement, la physique s'est lancée dans une course aux grandes machines et aux grandes énergies. Elle s'est apparentée à l'électrotechnique : elle puise aux ressources de la T. S. F. et utilise les développements du radar et de l'optique électronique pour bâtir des bétatrons, des cyclotrons, des synchrotons de plus en plus puissants. Et, en même temps, un type nouveau de physicien se spécialise, à qui l'on demande des qualités qui ne sont pas seulement celles du savant, mais aussi un peu celles du chef d'industrie.

Une chose curieuse est que, de toute la recherche théorique et des essais expérimentaux se rapportant aux machines accélératrices, peu de chose paraît dans les Revues de Physique. Dans ces Revues, on trouve tantôt une courte Note qui lance une idée nouvelle, tantôt la description détaillée d'une machine achevée (vous connaissez tous ce numéro de la *Rev. Sc. Instr.* entièrement dédié au Cosmotron) : mais vous ne trouvez pas dans les Revues le développement de l'idée, sa traduction en formules et en diagrammes, sa critique et son essai expérimental. Tout cela ne circule qu'en rapports cyclostylés, parmi les spécialistes en machines accélératrices. Par exemple, la plupart des travaux sur la théorie de la « *focalisation intense* » (strong-focusing), qui est peut-être le sujet de plus vive actualité en ce domaine, n'est pas encore parvenue à la presse, bien qu'un travail considérable ait été fait, notamment par le groupe du C. E. R. N. et celui de Princeton.

C'est pour cela que les physiciens qui ne s'occupent pas spécialement de machines accélératrices, ne sont pas toujours au courant de l'existence de tout ce travail.

Je sais bien qu'il y a parmi vous beaucoup de collègues qui pourraient, bien mieux que moi, vous renseigner sur ces recherches. Mais puisque la Société française de Physique a bien voulu me faire l'honneur de m'inviter à vous parler, j'ai choisi un sujet qui, depuis quelque temps, est au centre de l'intérêt d'un petit groupe de physiciens italiens et de moi-même : la théorie du synchrotron.

Vue d'ensemble d'un synchrotron. — Pour avoir une vision synthétique des différents problèmes que pose la construction d'un synchrotron, il sera utile d'avoir sous les yeux un schéma d'ensemble d'une de ces machines (*fig.* 1).

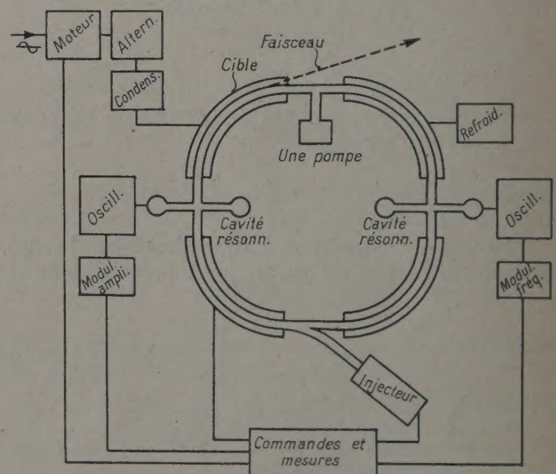


Fig. 1.

Ceci nous rappelle qu'il y a d'abord un tuyau annulaire, la *chambre à vide* ou « donout », où circulent, dans un vide d'au moins 10^{-5} mm de mercure, les particules, qui peuvent être des électrons ou des protons.

(1) Conférence faite devant la Société Française de Physique, à la Sorbonne, le 5 juin 1954.

Ces particules viennent d'un *injecteur*, qui est, généralement, une autre machine accélératrice (par exemple van de Graaf, ou accélérateur linéaire) destinée à donner aux particules une énergie préalable de quelques mégaélectrons-volts et à les lancer dans la chambre, sous forme d'un faisceau intermittent, mince et bien collimé.

Il y a, naturellement, un grand *aimant* annulaire, partagé en quatre secteurs, et construit avec une précision extrême. Il est alimenté par un courant alternatif ou pulsant à basse fréquence (par exemple 20 c/s, ou, dans les grandes machines, moins de 1 c/s).

Entre le groupe générateur de ce courant et l'aimant, il faut mettre en dérivation une grande batterie de *condensateurs* pour compenser la self-induction de l'aimant. L'aimant et les condensateurs absorbent une partie considérable du coût de la machine.

Et n'oublions pas l'organe qui doit accélérer les particules : la *cavité résonnante* à radiofréquence, dont le champ électrique doit vibrer, autant que possible, en synchronisme avec la rotation des particules. Par conséquent, la fréquence de l'oscillateur qui excite la cavité doit aller en croissant au fur et à mesure que la vitesse des particules augmente. Les cavités peuvent être plusieurs, comme dans le cas de la figure où elles sont deux.

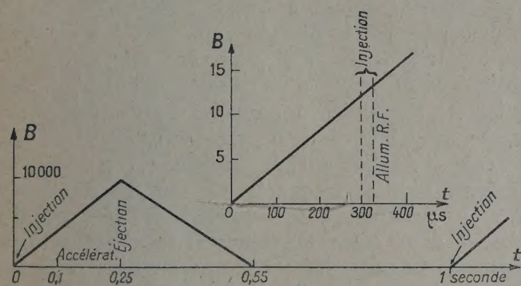


Fig. 2.

Il y a enfin les innombrables appareils de *mesure et de contrôle* à distance, et les automatismes électroniques qui déclenchent au moment voulu les différentes phases du cycle.

Et voici un exemple du *cycle de fonctionnement* d'un synchrotron (*fig.* 2). Celui-ci se rapporte à un électrosynchrotron de 500 MeV du Caltech. Le diagramme représente l'allure du champ magnétique, qui est excité par un courant pulsant d'environ 1 c/s. La partie initiale du cycle est reproduite à part, agrandie 100 fois. Les électrons sont injectés, à 1 MeV d'énergie, quand le champ passe par la valeur de 14 gauss : l'injection ne dure que 20 µs. Immédiatement après, la radiofréquence est allumée, et les électrons sont accélérés jusqu'à 500 MeV pendant que le champ atteint sa valeur maximum de 10 000 gauss : alors les électrons sont déviés et frappent la cible, donnant lieu à un court éclair de rayons X.

L'accélération dure donc un quart de seconde et tout cela se repète toutes les secondes.

Comme à 6 ou 7 MeV les électrons ont déjà pratiquement la vitesse de la lumière, la radiofréquence ne doit être modulée que dans la partie initiale du cycle et la modulation est, en ce cas, de 14 pour 100.

On peut la réduire, et même la supprimer, si l'on injecte les électrons à une énergie plus grande ou si (comme on le fait dans la plupart des électrosynchrotrons existants) on accélère les électrons, dans la première partie du cycle, jusqu'à 6 ou 7 MeV, par induction magnétique comme dans le bétatron.

Dans les synchrotrons à protons, les choses se passent bien différemment : ici la vitesse reste toujours fort inférieure à celle de la lumière, et une ample modulation de fréquence est inévitable.

Le mouvement des particules. — De ce tableau d'ensemble on déduit aisément quelle foule de problèmes de technologie et d'électronique pose la construction d'un synchrotron. Ces problèmes, s'ils ont été tant bien que mal résolus dans les machines existantes, n'ont pas toujours trouvé la solution la meilleure, car le nombre de ces machines est encore petit et l'expérience n'est pas étendue.

Je ne parlerai ici que des questions dont je me suis un peu plus spécialement occupé, c'est-à-dire du mouvement des particules dans la chambre à vide du synchrotron.

Le mouvement des ions ou des électrons dans une machine accélératrice pose des problèmes de mécanique rationnelle qui sont parfois d'une complexité, et même d'une élégance, insoupçonnées. L'ancienne « *mécanique du point dans le vide* », à qui Lagrange a donné cette admirable forme analytique, et Poincaré tant de développements et d'applications astronomiques, à connu récemment un nouvel épanouissement par l'optique électronique et, plus récemment encore, par la théorie des accélérateurs. Mais c'est, cette fois, la mécanique relativiste qu'il faut appliquer. Et, chose remarquable, la relativité n'intervient pas pour apporter des petites retouches au sixième chiffre décimal, comme c'était sa coutume jusqu'ici : bien au contraire, c'est elle qui impose à la machine ses dimensions et ses caractéristiques principales.

Si les électrons obéissaient à Newton plutôt qu'à Einstein, un électrosynchrotron de 300 MeV, comme ceux de Cornell et du M. I. T., au lieu d'avoir un diamètre de 2 m n'en aurait un que de 12 cm. Mais, en revanche, le problème de la modulation de sa radiofréquence serait bien plus difficile et peut-être insoluble.

Il est vrai que, dans ce monde imaginaire où la relativité ne serait pas valable, il ne serait nullement nécessaire de faire un synchrotron pour les électrons; le vieux cyclotron à fréquence fixe servirait parfaitement, car il n'y aurait pas l'augmentation de masse avec la vitesse qui est ce qui empêche le cyclotron de fonctionner avec les électrons. Mais il est vrai aussi que dans un monde non relativiste, où la masse n'est pas convertible en énergie, les physiciens ne trouveraient probablement pas l'argent pour construire des machines si coûteuses.

Revenons donc au monde réel, si mauvais qu'il soit, et voyons ce qu'il en est du mouvement des particules dans la chambre à vide d'un synchrotron. Ce mouvement est bien loin d'être tout bonnement circulaire : il y a des oscillations aussi bien en direction verticale qu'horizontale, et c'est sur l'amplitude de ces oscillations qu'il faut dimensionner la section de la chambre et, par conséquent, l'aimant, les condensateurs et les machines excitatrices. Chaque millimètre supplémentaire de largeur ou de hauteur de la chambre se paie, dans une machine de puissance moyenne, un prix de l'ordre du million de francs.

Les oscillations transversales sont excitées principalement par les conditions de l'injection. Voyons donc un peu comment cela se passe.

La quantité de mouvement donnée, p, d'une particule à l'injection, détermine évidemment un cercle idéal de rayon

$$r_i = \frac{cp}{eB}$$

(B étant le champ magnétique vertical) tel que, si la particule était lancée tangentiellement à ce cercle, elle le suivrait exactement. On l'appelle « le cercle instantané ». Si la particule n'est pas lancée tangentiellement à ce cercle, ou si, pendant qu'elle le suit, une collision la fait dévier, il faut qu'elle y soit rappelée par une force convenable. Cette force de rappel on peut la demander à la force de Lorentz même. En effet, on peut démontrer que la force de Lorentz aura une composante qui agit comme force de rappel vers le cercle instantané, pourvu que le champ magnétique soit légèrement décroissant vers l'extérieur, ce qu'on obtient en donnant à l'entrefer une section légèrement évasée. La décroissance est mesurée par le nombre

$$n = -\frac{\mathrm{d}\log B}{\mathrm{d}\log r}$$

qu'on appelle « indice du champ ».

On trouve que, si la particule s'écarte d'une distance z dans la direction verticale, elle est rappelée par une force proportionnelle à nz et, si $n > 0$, oscille verticalement avec une fréquence qui est

$$\sqrt{n}\,\nu,$$

où ν est la fréquence de rotation des particules. Pareillement, dans la direction horizontale on a une force de rappel proportionnelle à $(1-n)z$ et des oscillations (si $1-n > 0$) de fréquence

$$\sqrt{1-n}\,\nu.$$

Pour qu'il y ait à la fois *stabilité* (ou, comme on dit, « focalisation ») verticale et horizontale, il faut donc que $0 < n < 1$.

Or, les particules sont lancées dans la chambre par le *déflecteur*, placé au bord extérieur de la chambre même (*fig.* 3). Puisque le champ B va en croissant,

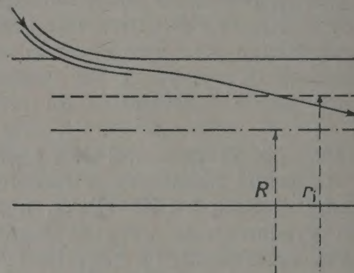


Fig. 3.

le rayon du cercle instantané diminue graduellement. A un moment donné, ce cercle passe par la bouche du déflecteur, et la particule qui sort à ce moment suit le cercle instantané décrivant une spirale très serrée, comme celle d'un disque microsillon. Mais toutes les particules qui sortent après celle-ci sont lancées au-dehors de leur cercle instantané et commencent à osciller autour de celui-ci, en le suivant à mesure qu'il se contracte. Ce sont les oscillations dites de *bétatron*, parce qu'elles ont été étudiées d'abord dans cette machine. Il faut ajouter que, comme le faisceau injecté a une certaine ouverture linéaire et angulaire, il y a des oscillations de bétatron aussi en direction verticale.

Quand le cercle instantané est arrivé à peu près à moitié de la largeur de la chambre, il faut l'arrêter. C'est ce qu'on fait en allumant l'oscillateur à radiofréquence. Alors les particules commencent à être accélérées; leur quantité de mouvement p augmente dans la même mesure que B et donc r reste constant et égal à R. Les oscillations de bétatron s'accomplissent alors autour de la ligne moyenne de la chambre. Je reviendrai là-dessus dans un instant.

Je dois dire maintenant que, quand le cercle instantané est parvenu au centre de la section, l'injection est terminée. Or, un des problèmes qui se posent est celui d'éviter que les particules, après un ou plusieurs tours, frappent contre le déflecteur. Pour cela on peut profiter, en partie, des oscillations de bétatron en s'arrangeant pour qu'elles déplacent la particule, après le premier tour, vers l'intérieur

de la chambre, mais cela ne serait pas toujours suffisant pour les tours successifs. Il faut compter sur la contraction du cercle instantané, c'est-à-dire sur la spiralisation de l'orbite. On peut augmenter cette contraction, en faisant monter rapidement le champ magnétique; mais alors le cercle instantané arrive vite au centre de la section, l'injection dure un temps trop court et (comme l'intensité du faisceau injecté est celle qu'elle est) le nombre des particules injectées est trop petit.

Si, au contraire, on fait monter lentement le champ, l'injection dure assez longtemps mais, comme la spirale est très serrée, une partie des particules est perdue par collision contre le déflecteur dans les premiers tours. Il faut faire un compromis entre les deux exigences. Le *problème* de l'*injection* est un des plus délicats de la théorie du synchrotron.

Je viens de dire que, quand on allume la radiofréquence, r_i reste constant et égal au rayon moyen R de la chambre. Cela n'est vrai qu'en première approximation.

Comme les particules ne traversent pas la cavité résonnante toujours dans la même phase, leur quantité de mouvement n'augmente pas de la même quantité à chaque passage. Il s'ensuit que r_i ne reste pas exactement constant mais oscille autour de la valeur R correspondante à la ligne moyenne de la chambre. Ce sont les oscillations dites de *synchrotron*, parce qu'elles sont typiques de cette machine. Elles sont beaucoup plus lentes que les autres, et leur amplitude est déterminée essentiellement par la valeur de la tension de la cavité résonnante.

La section de la chambre à vide doit accommoder les oscillations de synchrotron et celles de bétatron, avec une marge pour les irrégularités du champ et les erreurs de modulation de la radiofréquence. Voici les largeurs adoptées dans certaines machines, en pour-cent du rayon

	Énergie (MeV).	Largeur (pour 100).	Hauteur (pour 100).
M. I. T.	330	8,9	4,6
Cornell	300	14	4,6
Caltech	520	16	13
Cornell (foc. Int.)	1 000	2,6	0,66
Cosmotron	2 900	7	1,75

Toutes ces oscillations ne sont importantes qu'à l'injection et dans la première partie du cycle, quand les particules ont encore une énergie relativement petite. Ensuite les oscillations s'amortissent rapidement, et dans la chambre à vide ne circule qu'un paquet de particules, mince et relativement court.

C'est pour cela qu'il a été proposé récemment, par Salvini, de donner à l'aimant et à la chambre la forme indiquée par la figure 4. Les particules circulent d'abord dans la partie la plus large et puis, quand leurs oscillations sont convenablement amorties, elles glissent dans la partie étroite, et c'est là qu'elles sont accélérées jusqu'aux grandes énergies. Ainsi, le champ magnétique n'atteint des

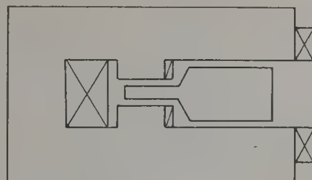


Fig. 4.

valeurs élevées que dans la section étroite, ce qui permettrait d'économiser beaucoup de fer et d'énergie. Cette proposition n'a pas encore été essayée.

La focalisation intense. — Il faut dire maintenant quelques mots des synchrotrons à *focalisation intense* (strong-focusing). C'est, comme vous le savez, une proposition non moins ingénieuse qu'audacieuse, qui a été lancée en 1950 par Courant, Livingston et Snyder, et a bouleversé le monde des synchrotronistes. Voici, en peu de mots, quelle est cette idée.

Dans le synchrotron ordinaire la force focalisante ne peut jamais être très grande parce que la focalisation horizontale et celle verticale sont, d'une

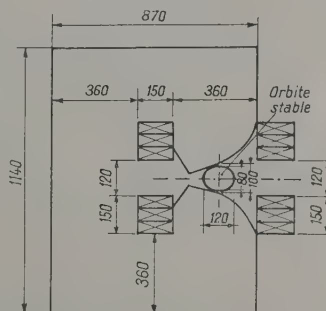


Fig. 5. — Étude du profil de l'entrefer et de l'aimant de 30 GeV.

Ouverture utile : 8 cm verticalement et 12 cm radialement; Poids d'acier : 4 000 t; Poids de cuivre : 250 t; Énergie emmagasinée : 14.10^6 J; Pointe de densité de courant : 440 A.cm²; Puissance moyenne dépensée : 12 000 kW; Rayon moyen de l'orbite : 112,1 m.

certaine façon, complémentaires, car l'une est proportionnelle à n et l'autre à $1-n$: si l'on augmente l'une, on diminue l'autre. Eh bien : renonçons à les obtenir toutes les deux en même temps, et contentons-nous de les avoir une à la fois, alternativement. Alors, il n'y aura plus de limite théorique à leur

intensité, et l'on pourra espérer faire tenir les oscillations dans une chambre très étroite.

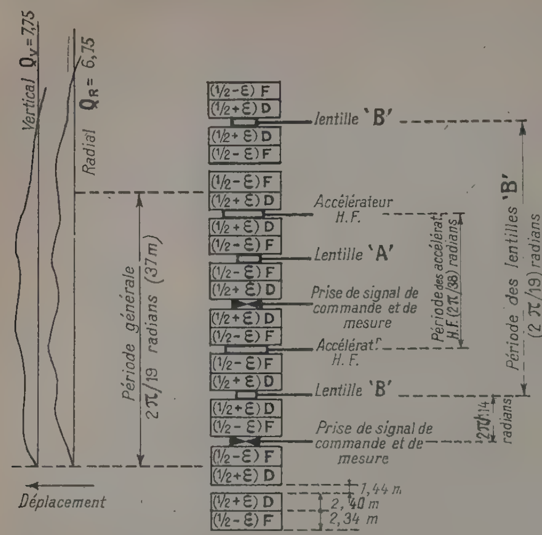


Fig. 6. — Arrangement pour la machine de 30 GeV; $n = 392$; rayon moyen, 112,0 m.

Un synchrotron à focalisation intense est donc formé de plusieurs secteurs où n est très grand et alternativement positif et négatif, c'est-à-dire que le champ décroît avec r dans certains secteurs (qui sont donc focalisants pour les oscillations verticales et défocalisants pour les autres), il croît avec r dans les autres secteurs, où le contraire arrive. Il peut y avoir aussi des secteurs avec $n = 0$ (*champ-guide*) et il y a toujours des sections sans champ (*sections droites*) qui sont nécessaires pour y placer les cavités résonnantes, l'injecteur, etc.

Voici un exemple de synchrotron à focalisation intense (*fig.* 5, 6, 7) (²). C'est un des projets qu'on avait envisagés au C. E. R. N. pour un protosynchrotron de 30 GeV : ce n'est pas le projet définitif. La figure 5 montre la section d'un élément de l'aimant : la forme hyperbolique de l'entrefer donne $n = 392$. Les secteurs sont placés alternativement avec l'évasement à droite et à gauche.

La figure 6 montre l'ordre dans lequel se suivent les secteurs focalisants, défocalisants et les sections sans champ. Il y a 114 éléments focalisants et un même nombre défocalisants. Ils ont une petite différence de longueur pour qu'il n'y ait pas de résonance entre les oscillations horizontales et les verticales.

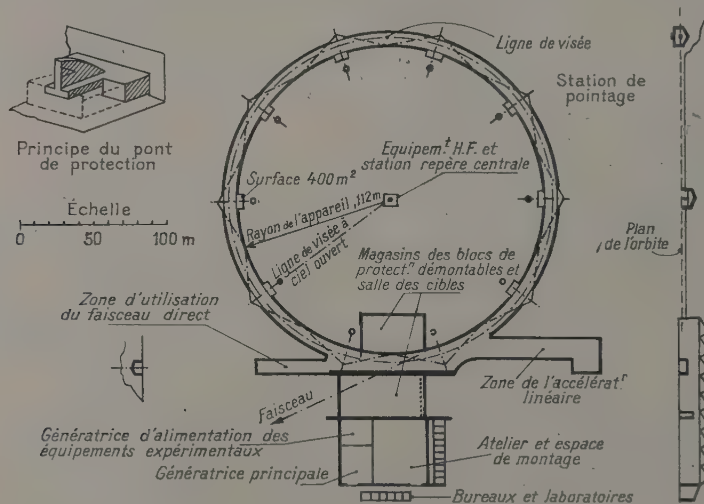


Fig. 7.

La figure 7 montre le plan général de ce protosynchrotron, dont le rayon est de 112 m. La section de la chambre à vide n'est que de 8×12 cm.

Comment se fait-il qu'il soit permis d'insérer des secteurs défocalisants sans que les particules soient chassées contre les parois ? Voici ce qui se passe, par exemple pour le mouvement vertical.

Dans un secteur avec $n > 0$ (qui est donc focalisant pour les mouvements verticaux) la trajectoire est un arc de sinusoïde, comme dans le synchrotron ordinaire, mais d'une période beaucoup plus courte à cause de la grande valeur de n. Alors, à parité d'inclination initiale, l'amplitude de la sinusoïde sera plus petite, et c'est là un des avantages de la méthode, celui précisément qui l'a suggérée. Cet avantage se paie, naturellement, dans le secteur

(²) Extraites de *Lectures on the theory and design of an alternating-gradient proton synchrotron*, C. E. R. N., Genève, 1953 et reproduites ici grâce à l'aimable autorisation du Secrétariat du C. E. R. N.

suivant ($n < 0$) qui est défocalisant : ici la particule est repoussée vers la paroi et sa trajectoire est convexe vers l'axe. La trajectoire est, somme toute, une courbe du genre de celle de la figure 8. Comme

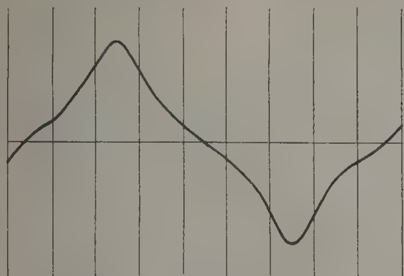


Fig. 8.

la force transversale est proportionnelle au déplacement, et que la particule, en moyenne, a un déplacement plus grand dans les secteurs focalisants que dans les secteurs défocalisants, l'effet de focalisation prédomine, et la particule ne s'écarte guère de l'axe. Mais il y a aussi un autre avantage, qui en certains cas est plus important que le premier. C'est que des particules de vitesse différente de celle qui correspond, à chaque instant, à l'orbite idéale, ne s'écartent que très peu de celle-ci, tandis que, dans un synchroton ordinaire, elles suivraient des cercles de rayons très différents, et demanderaient ainsi une section beaucoup plus large. Ceci réduit aussi considérablement l'amplitude des *oscillations de synchrotron*.

L'étude des orbites dans un synchrotron à gradients alternés est très compliquée bien que, en principe, il ne s'agisse que de fonctions trigonométriques et hyperboliques. Heureusement, on a trouvé dans l'*algèbre des matrices* un instrument mathématique très adaptable à ces problèmes.

L'un des premiers résultats de cette étude a été que les valeurs énormes du nombre de secteurs et de l'indice n, proposées par Courant et ses collaborateurs (qui allaient jusqu'à 240 secteurs avec $n = \pm 3\,600$), ne sont pas acceptables en pratique. En effet, une machine bâtie d'après ces valeurs devrait être réalisée avec une précision extrême : il suffirait d'une très petite erreur d'alignement entre deux secteurs successifs pour perdre le faisceau. Par conséquent, on ne pense plus aujourd'hui qu'à des n beaucoup plus petits, de l'ordre de 20 pour un électrosynchrotron de 1 GeV, de l'ordre de 300 pour le grand protosynchrotron du C. E. R. N. de 25 GeV.

Cela réduit considérablement l'avantage économique de la focalisation intense par rapport à ce que l'on avait espéré, mais l'avantage est toujours énorme pour les grandes machines.

Un phénomène tout à fait caractéristique des machines à gradients alternés est le suivant. On sait que le fonctionnement du synchrotron est rendu possible par le principe de la *stabilité de phase*. D'après ce principe, il n'est pas nécessaire que la fréquence de l'oscillateur s'adapte fidèlement à la vitesse angulaire des particules : au contraire, ce sont celles-ci qui ont une heureuse tendance à adapter leur vitesse à la radiofréquence. Eh bien, la théorie fait prévoir que, dans une machine à focalisation intense, il existe une valeur de l'énergie pour laquelle il n'y a pas de stabilité de phase. On l'appelle *énergie de transition*. Pour le projet du C. E. R. N. que j'ai décrit tout à l'heure, elle est de 6,7 GeV.

Qu'est-ce qui se passe quand les particules traversent l'énergie de transition ? Le calcul fait prévoir que le paquet de particules subit une crise, mais qu'il peut survivre pourvu que l'oscillateur change convenablement de phase au moment voulu. Alors, le paquet se rétrécit d'abord, en direction radiale, pour se dilater ensuite, mais pas dangereusement.

Évidemment il serait préférable d'éviter ce passage critique, en projetant la machine de telle sorte que l'énergie de transition reste au-dessous de l'énergie d'injection, ou au-dessus de l'énergie finale. Mais si cela est possible pour les machines à électrons, ce n'est pas toujours possible pour un synchrotron à protons comme celui envisagé par le C. E. R. N.

Comme vous le savez, aucune machine à focalisation intense n'est encore achevée; la plus avancée est le synchrotron pour électrons d'au moins 1 GeV de la Cornell University, projeté et dirigé par Wilson et fonctionnant déjà à basse énergie. Le monde des spécialistes suit avec un extrême intérêt les progrès de cette machine, qui sont très encourageants, et dont le succès donnera la confirmation définitive de la valeur de la méthode.

Conclusion. — J'ai intitulé cette conférence : *Le synchrotron et ses problèmes*, mais, en réalité, je n'ai pu parler que très peu de ces problèmes. J'imagine pourtant que vous, qui êtes des physiciens, pouvez deviner derrière les principes, apparemment simples, que j'ai esquissés, quelle foule de questions théoriques et pratiques se présentent, dès qu'on essaie de les approfondir.

Et j'espère aussi que vous pourrez entrevoir comment l'étude de ces questions, bien que dirigée vers le but tout pratique de construire une machine, peut devenir passionnante en elle-même et réserver des surprises. Car, même dans ce domaine de la Physique, où tout est régi par des lois parfaitement connues, il a été possible de faire des découvertes nouvelles, comme le principe de la stabilité de phase et celui de la focalisation intense, qui ont permis d'atteindre, après les mégaélectrons-volts, les gigaélectrons-volts. Faudra-t-il inventer, dans un proche avenir, une nouvelle unité d'énergie ?

Manuscrit reçu le 4 août 1954.

SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGE DU THIOPHÈNE ET DE DÉRIVÉS MONO ET DISUBSTITUÉS (ATTRIBUTION DES MODES DE VIBRATION AUX BANDES ENREGISTRÉES) (1)

Par ANTONIO HIDALGO,
Instituto de Optica « Daza de Valdès », Madrid.

Sommaire. — Nous avons enregistré les spectres d'absorption infrarouge du thiophène et de quelques dérivés mono et disubstitués avec un spectromètre Perkin-Elmer 12 C, entre 5 000 K (2 μ) et 400 K (25 μ), en utilisant successivement des prismes en fluorine, chlorure de sodium et bromure de potassium. Ces composés ont été préparés par N. G. Hoan et D. Lavit de l'Institut du Radium.

1. Thiophène. — *Le spectre infrarouge* du thiophène, à l'état liquide, avait été déterminé antérieurement par : Coblentz [1] (entre 1 et 14 μ), Barnes et Brattain [2] (entre 1 et 15 μ), Manzoni-Ansidei et Rolla [3] (entre 7 et 20 μ), Barnes, Liddel et Williams seuls [4] ou avec Gore [5], H. W. Thompson seul [6] ou avec R. B. Temple [18] et le National Bureau of Standards [10].

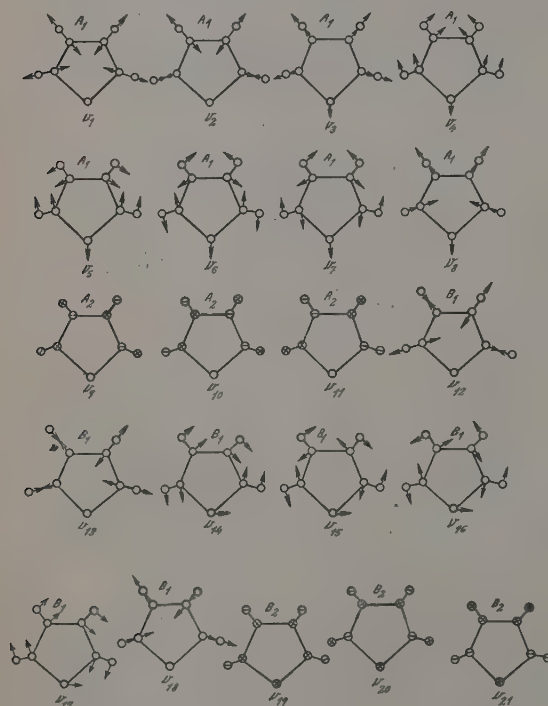


Fig. 1.

On trouve des interprétations dans les publications suivantes : H. W. Thompson et R. B. Temple [18], Lecomte [7], G. Waddington, J. W. Knowlton, D. W. Scott, G. D. Oliver, S. S. Todd, W. N. Hubbard, J. C. Smith et H. M. Huffman [19].

Pour *le spectre Raman*, on consultera, entre autres : Venkateswaran seul [20] ou avec Bhagavantam [21], Bonino et Manzoni-Ansidei [8], Reitz [9], Kohlrausch et Schreiner [22] (thiophène deutéré).

Enfin les spectres infrarouges du sélénophène se trouvent dans l'article de H. Gerding, G. Milazzo et H. H. K. Rossmark [23].

STRUCTURE MOLÉCULAIRE DU THIOPHÈNE ET MODES DE VIBRATION. — On admet, pour le thiophène, une structure dans laquelle le noyau pentagonal forme un plan, qui contient également les atomes d'hydrogène (symétrie C_{2v}). Rappelons le dénombrement des modes de vibration fondamentaux :

Type de vibration.	Symétrie par rapport à C_z^2.	σ_x.	σ_y.	Activité. Raman.	Infrarouge.
A_1	s	s	s	P, act.	act.
A_2	s	a	a	D, act.	inact.
B_1	a	a	s	D, act.	act.
B_2	a	s	a	D, act.	act.

Dans la figure 1 se trouvent les schémas des modes de vibration de la molécule du thiophène déjà donnés pour le pyrrol par R. C. Lord et P. A. Miller [24] se répartissant comme il suit (tableau I) :

Vibrations.	A_1.	A_2.	B_1.	B_2.
De valence CH	ν_1	—	ν_{12}	—
	ν_2	—	ν_{13}	—
valence du noyau	ν_3	—	ν_{14}	—
	ν_4	—	—	—
	ν_5	—		—
déformation CH	ν_6	—	ν_{15}	—
	ν_7	—	ν_{16}	—
déformation du noyau ...	ν_8	—	ν_{17}	
	—	—	ν_{18}	—
Gauches CH	—	ν_9	—	ν_{19}
	—	ν_{10}	—	ν_{20}
» du noyau	—	ν_{11}	—	ν_{21}

IDENTIFICATIONS DES FRÉQUENCES OBSERVÉES AVEC DES MODES DE VIBRATION. — Les spectres

(1) Partie d'une *Thèse de doctorat* (Madrid, 1953).

TABLEAU I (Thiophène).

Spectre infrarouge.

ν_{20}	469	60	B_2
ν_8	604	29	A_1
ν_{19}	710	80	B_2
ν_3	830	80	A_1
ν_{17}	869	30	B_1
ν_{16}	902	20	B_1
ν_5	1 033	70	A_1
ν_7	1 082	80	A_1
ν_{15}	1 250	80	B_1
	1 279	30	
ν_4	1 358	40	
ν_6	1 410	80	A_1
	1 467	30	
	1 559	60	
ν_{14}	1 586	70	B_1
$\nu_6 + \nu_{21}$	1 771	20	B_2
$\nu_3 + \nu_{19}$	1 820	20	B_2
ν_{13}	3 086	80	B_1
ν_{12}	3 120	80	B_1
$\nu_2 + \nu_7$	4 080	10	A_1
$4\nu_3$	4 320	30	A_1
$\nu_5 + \nu_{12}$	4 480	20	B_1
$\nu_{16} + \nu_3$	4 640	20	A_1

Spectre Raman.

ν_{21}	375	0	dp	B_2
ν_{20}	453	33	dp	B_2
ν_{11}	565	1	dp	A_2
ν_8	604	6	0,34	A_1
ν_{10}	686	2	1,01	A_2
ν_{18}	748	4	1,00	A_2
ν_3	832	7	0,08	A_1
ν_{17}	866	1	1,00	B_1
ν_{16}	898	0,5	dp	B_1
ν_5	1 032	10	0,11	A_1
ν_7	1 079	9	0,43	A_1
ν_4	1 358	9	0,13	A_1
ν_6	1 404	12	0,35	A_1
	2 996	1	dp	
ν_2	3 078	8	p	A_1
ν_1	3 108	10	0,33	A_1

d'absorption du thiophène s'obtiennent avec des couches de quelques centièmes de millimètre (*fig.* 2).

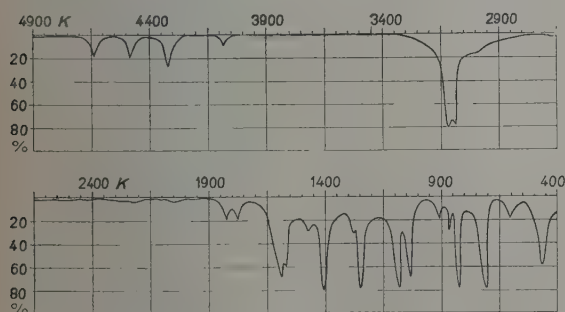


Fig. 2. — Thiophène.

Pour l'attribution des bandes infrarouges ou des raies Raman observées à des modes de vibration, nous utiliserons : 1° la méthode comparative; 2° la dépolarisation des raies Raman; 3° les résultats bien acquis pour d'autres molécules comme le cyclopentane, le cyclopentène, le pyrrol, le furanne et le sélénophène. Étant donné les études antérieures, nous réduirons au minimum les justifications.

Les huit vibrations du type A_1 actives à la fois en diffusion et absorption, comprennent deux vibrations de valence CH (ν_1 et ν_2), les six vibrations du noyau. Les premières possèdent nécessairement des fréquences aux environs de 3 000 *K*, donnant des raies intenses et fortement polarisées en Raman, auxquelles correspondent des bandes infrarouges faibles. Nous prenons pour ν_1 et ν_2 respectivement les raies Raman 3 108 *K* (10 et $\rho = 033$) et 3 078 *K* (8, *P*), plutôt que l'inverse.

A la vibration ν_3 de valence du noyau correspond à un mouvement complètement symétrique, une raie de diffusion très intense et polarisée. Avec l'interprétation des oscillations d'un noyau pentagonal donnée par Reitz [9] et les attributions connues pour le pyrrol et le furanne [7] et [24], nous prendrons 832 *K* (Ra, $\rho = 0{,}08$), 830 *K* (IR.).

Les auteurs cités sont d'accord pour adopter, pour les vibrations : ν_4 du noyau la raie 1358 *K* (Ra) (sans bande d'absorption correspondante), ν_8 (déformation du noyau), 604 *K* (Ra), 604 *K* (IR.); et représentent des vibrations de déformation du groupe CH; ν_6, 1404 *K* (Ra), $\rho = 0{,}35$ et 1410 *K* (IR.); ν_7, 1079 *K* (Ra), $\rho = 0{,}43$ et 1082 *K* (IR.). Wad-

TABLEAU II.

Vibrations du noyau...	$\nu_{[illegible]}$		ν_{4}		$\nu_{[illegible]}$		ν_{8}		ν_{14}		ν_{17}		ν_{12} ou ν_{13}	
	Rr	IR.	R.	IR.	R.	IR.	R.	IR.	R.	IR.	R.	IR.	R.	IR.
Thiophène	1 032	1 033	1 358	–	832	830	604	604	–	1 586	866	869	(vers 3 000 K)	
Méthyl-2 thiophène...	1 033	1 036	1 350	1 355	739	742	–	–	1 540	1 538	–	820	1 439	1 445
Méthyl-3 thiophène...	–	1 038	–	–	–	769	–	–	–	1 542	–	832	–	1 454
Éthyl-2 thiophène.....	–	1 024	–	1 312	–	–	–	590	–	1 558	–	823	–	1 456
Vinyl-2 thiophène.....	–	1 049	–	1 293		745	–	–	–	1 517	–	829	–	1 348
Acétyl-2 thiophène....	–	1 033	–	1 274	–	720	–	574	–	1 517	–	–	–	1 415
Chloro-2 thiophène....	–	1 005	–	–		686	–	550	–	1 512	–	820	–	1 412
Bromo-2 thiophène....	–	1 000	–	1 236	–	686	–	550	–	1 510	–	820	1 401	1 399

TABLEAU III.

Vibrations du groupe CH...	ν_{12} ou ν_{13}.		ν_{6}.		ν_{7}.		ν_{15}.		ν_{16}.		ν_{19}.	
	R.	IR.	R.	IR.	R.	IR.	R.	IR.	R.	IR.	R.	IR.
Thiophène		2 986 3 120	1 404	1 410	1 079	1 082	–	1 250	898	902	–	710
Méthyl-2 thiophène...	–	3 060	1 387	1 392	1 075	1 078	1 240	1 240	847	849	–	694
Méthyl-3 thiophène...	–	3 110	–	1 386	–	1 081	–	1 236	–	857	–	687
Éthyl-2 thiophène	–	3 090	–	1 371	–	1 079	–	1 223	–	850	–	690
Vinyl-2 thiophène.....	–	3 115	–	1 344	–	1 082	–	1 240	–	853	–	695
Acétyl-2 thiophène ...	–	3 120	–	1 344		1 062	–	1 234	–	861	–	671
Chloro-2 thiophène ...	–	3 100	–	1 349	–	1 054	–	1 228	–	840	–	644
Bromo-2 thiophène....	–	3 110	1 342	1 341	1 045	1 050	1 221	–	842	836	633	628

dington et coll. [19] indiquent l'attribution inverse pour les deux dernières.

Passant aux oscillations du type A_2 inactives en infrarouge et actives en diffusion, nous pouvons prendre, d'accord avec [19], pour vibrations de déformations du noyau ν_{11} (565 K) et du groupe CH, ν_5 et ν_{10} (646 et 748 K).

Au type B_1 correspondent sept modes de vibrations. Les vibrations de valence du groupe CH doivent donner des bandes infrarouges intenses et des raies Raman dépolarisées (faibles, peuvent manquer). Nous avons pris pour ν_{12} et ν_{13} les bandes d'absorption de 3 120 et 3 086 K.

A la forte bande d'absorption à 1586 K, il n'existe pas correspondance dans le spectre de diffusion (vibration de valence du noyau ν_{14}). De même que pour ν_6, précédemment identifié, on peut concevoir en première approximation qu'il s'agit de mouvements de la « double liaison » C=C.

Les bandes d'absorption correspondant aux oscillations ν_{15} et ν_{16} donneront des bandes d'absorption intenses et des raies Raman dépolarisées. Les maximums observés à 1250 K, sans raie Raman correspondante, et à 902 K (Ra 898 K) peuvent être identifiés comme ces vibrations de déformation du groupe CH. Il semble plus normal d'attribuer la bande infrarouge de 1250 K à ν_{15}, plutôt qu'à ν_{17}, comme le font Waddington et coll. [19], cette dernière posséderait, à notre avis, un nombre d'ondes trop élevé.

Aux vibrations de déformation du noyau ν_{17} et ν_{18} doivent correspondre des fréquences relativement basses; nous pouvons les assigner à la bande de 869 K (Ra 866 K) et la raie de 748 K du spectre Raman, qui n'a pas de contre-partie en infrarouge. Néanmoins il manque une des vibrations de type B_1, comme le signalent les auteurs de [19], qui ont attribué autrement ν_{17} et ν_{18} (1252 et 672 cm^{-1}). Ils sont alors obligés d'introduire pour ν_{15} une fréquence non observée (1290 cm^{-1}), ce qui semble assez arbitraire, cette vibration devant se traduire par une absorption infrarouge intense. Il semblerait plus vraisemblable d'admettre qu'il manque une fréquence entre 900 et 950 K, correspondant à la raie infrarouge du sélénophène à 923 K.

Dans le type B_2, on aura trois vibrations : *a.* ν_{19} correspond à une variation considérable du moment électrique, donc à une bande infrarouge très intense. Nous prenons 710 K (sans raie Raman, la variation de la polarisabilité restant faible). ν_{19} rappelle la très forte bande du benzène à 671 cm^{-1} et les absorptions intenses du pyrrol et du furanne dans la même région que le thiophène; *b.* ν_{20} : 469 K (IR) d'intensité moyenne; 453 K (Ra); *c.* ν_{21}, qui doit correspondre à une fréquence très basse, tombe hors de notre région spectrale et peut s'assigner à la raie Raman de 375 K (D). D'après les calculs thermodynamiques, l'introduction de cette fréquence basse fausserait la concordance pour la chaleur spécifique, par exemple entre les nombres observés et calculés. Aussi d'autres auteurs ont-ils considéré la faible raie Raman à 375 K comme une bande de différence (832-453 = 389 K) [18], [19]. On sait combien les bandes de différences sont rares, aussi faut-il attendre

de connaître le spectre d'absorption dans cette région pour se faire une idée définitive.

Notre analyse confirme, dans l'ensemble, les attributions antérieures et conduit ainsi à expliquer la presque totalité des nombres d'ondes observés.

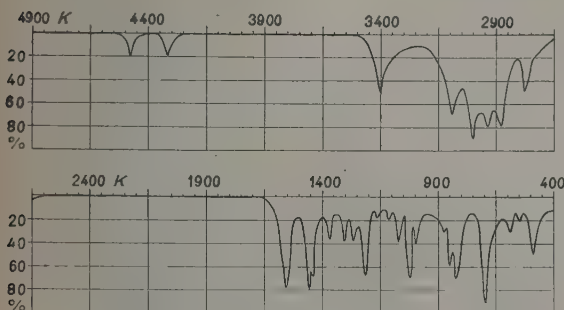


Fig. 3. — Éthyl-2 thiophène.

Les quelques bandes faibles, qui échappent à ce classement, sont attribuables à des combinaisons de fréquences ou à des harmoniques.

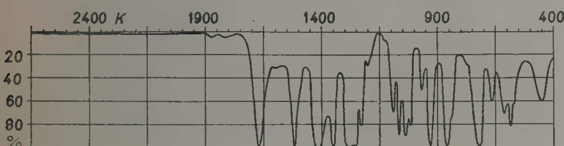


Fig. 4. — Acétyl-2 thiophène.

La comparaison avec le spectre moléculaire du sélénophène, déjà communiquée par Gerding et coll. [23] se montre fructueuse. On trouve, sans conteste, les correspondances suivantes :

Sélénophène.	Thiophène.	(*).	Sélénophène.	Thiophène.	(*).
702	710	B_2	1 089	1 087	A_1
760	830	A_1	1 246	1 250	B_1
829	869	B_1	1 354	1 352	A_1
880	902	B_1	1 428	1 401	B_1
923	(?)	B_1	1 658 (?)	1 586	B_1
1 022	1 033	A_1			

(*) Symétrie des vibrations pour le thiophène.

Dans les basses fréquences, l'attribution est moins facile. On doit remarquer cependant que le noyau du sélénophène n'étant pas plan, toutes les vibrations sont actives dans le Raman et l'infrarouge (la classe A_2 disparaissant). Ceci explique que l'augmentation des bandes données, sous toutes réserves, on aurait :

Sélénophène......	356	400	?	499 (P)	538	623 (D)
Thiophène........	375	453	565	603	686	748
Sym. des vibrations pour le thiophène.	B_2	B_2	A_2	A_1	A_2	B_2 (?)

2. Dérivés monosubstitués du thiophène. — Nous avons enregistré (*fig.* 3 à 7), les spectres d'ab-

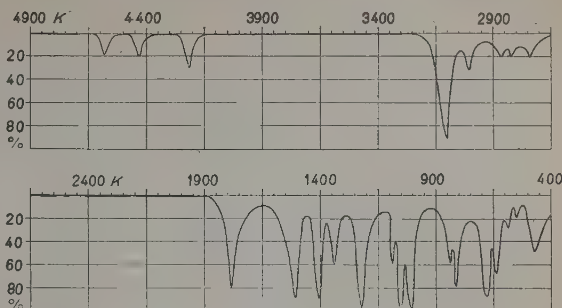


Fig. 5. — Chloro-2 thiophène.

sorption des éthyl-2 thiophène, acétyl-2 thiophène, chloro-2 thiophène et bromo-2 thiophène qui sont liquides dans les conditions ordinaires avec des cuves pour ces composés de 0,01 à 0,05 mm environ.

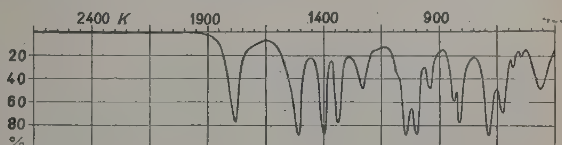


Fig. 6. — Bromo-2 thiophène.

Pour gagner de la place, nous n'avons reproduit, entre 4 900 et 2 700 K que les spectres des éthyl-2 et chloro-2 thiophène. Le spectre du bromo-2 thiophène est très voisin du dernier. Nous utiliserons aussi les

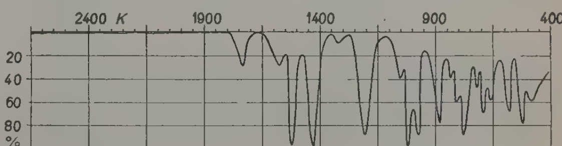


Fig. 7. — Dichloro-2.5 thiophène.

spectres des méthyl-2 thiophène, méthyl-3 thiophène et vinyl-2 thiophène, qui restaient sans interprétation [10]. Garach et Lecomte [11] ont essayé des attributions pour les méthyl-2 thiophène, méthyl-3 thiophène, bromo-2 thiophène et iodo-2 thiophène, qui se trouvent, en général, en bon accord avec la nôtre.

Les spectres Raman des dérivés monosubstitués sont uniquement ceux des méthyl-2 thiophène [12], chloro-2 thiophène et bromo-2 thiophène [13] (sans les facteurs de dépolarisation).

Lorsqu'on regarde attentivement les spectres obtenus, on constate des analogies très nettes entre certaines

bandes, en passant d'un composé à un autre, ce qui permet de définir des suites de bandes que nous indiquons dans les tableaux II *et* III, *et qui se rattachent aux vibrations du thiophène.*

En admettant la symétrie C_{2v} pour la molécule du thiophène, l'addition d'un radical changera le type de symétrie correspondant. Si nous supposons que la molécule garde sa planéité, les éléments de symétrie se réduiront à un plan (C_s) et, dans le cas contraire, tous les éléments de symétrie disparaîtront. Dans les deux hypothèses, toutes les fréquences seront maintenant permises en absorption et diffusion.

La vibration ν_{12}, de nombre d'ondes très proche de ν_{13}, doit apparaître confondu avec celui-ci. D'une manière analogue, Barchewitz et Garach [14], sur les spectres du thiophène, du méthyl-2 thiophène et du méthyl-3 thiophène entre 0,5 et 1 μ (3e et 4e harmonique des bandes CH), au lieu de deux bandes pour le thiophène à chaque harmonique, n'en décèlent plus qu'une pour les dérivés substitués, avec un certain déplacement; ce qui s'expliquerait par la perturbation produite dans le vibrateur CH avec la proximité plus ou moins accusée de l'atome de S.

D'une manière générale, pour toutes les bandes identifiées, il y a un déplacement systématique vers les basses fréquences, qui s'accentue avec l'augmentation du poids spectroscopique du substituant. Le remplacement, dans la molécule de thiophène, d'un atome d'hydrogène par un substituant fait disparaître trois vibrations CH. L'une, de valence, émigre probablement vers 1400-1450 *K* où nous l'avons identifiée avec une suite observée. Les deux autres sont difficiles à fixer dans les suites mesurées.

La position des substituants dans le noyau produit, pour la position 2, un déplacement en sens contraire de celui des substituants en position 3.

L'introduction, dans la molécule du thiophène, des nouveaux groupes fonctionnels doit faire apparaître des bandes correspondantes. En accord avec [16], [17], l'oscillateur CH_3 possède deux fréquences fondamentales de valence; placées entre 2.890 et 2.970 *K*. Avec les méthyl-2 thiophène et méthyl-3 thiophène, nous voyons qu'existent bien deux bandes placées, pour le premier à 2 875 et 2 995 *K*, et pour le deuxième à 2 890 et 2 950 *K*, qui correspondent à cette vibration. Les trois bandes de 2 880, 2 940 et 3 000 *K*, enregistrées dans l'éthyl-2 thiophène, peuvent être considérées comme correspondant aux oscillations CH_2 et CH_3.

Dans la région de 1150 *K* apparaît une suite de « rocking » CH_2 avec les méthyl-2 et méthyl-3 thiophène et l'éthyl-2 thiophène. L'autre « rocking » CH_3 se place pour ces composés entre 900 et 1000 cm⁻¹.

On remarque aussi, pour le vinyl thiophène, la bande bien connue C=C à 1620 *K*, déplacée vers les plus basses fréquences par conjugaison avec les doubles liaisons du noyau. Cette même raison est valable pour attribuer à la bande 1675 *K*, la vibration C=O perturbée de l'acétyl-2 thiophène. Les vibrations gauches bien connues des hydrogènes dans le groupement CH_2= du vinyl-2 thiophène sont responsables des bandes de 900 et 980 cm^{-1}. Vers 600 cm^{-1}, se place une déformation de C=O de l'acétyl-2 thiophène.

3. **Dérivés disubstitués.** — Nous avons enregistré les spectres d'absorption des dérivés suivants : diméthyl-2.5 thiophène, acétyl-2 méthyl-3 thiophène,

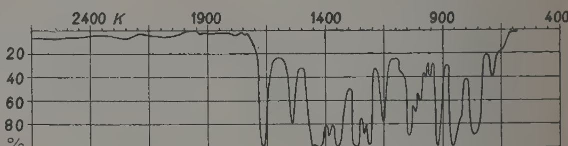


Fig. 8. — Acétyl-2 méthyl-4 thiophène.

acétyl-2 chloro-5 thiophène, acétyl-2 bromo-5 thiophène, acétyl-2 nitro-5 thiophène, dichloro-2.5 thiophène (*fig.* 8 à 12). Pour les mêmes raisons que précédemment, nous n'avons conservé, entre 4 900 et

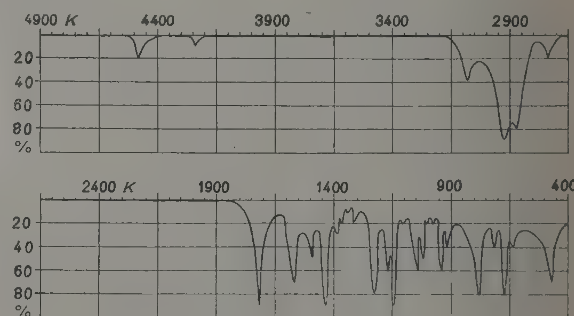


Fig. 9. — Diméthyl-2.5 thiophène.

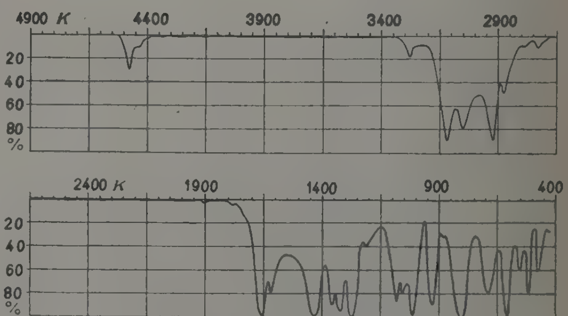


Fig. 10. — Acétyl-2 chloro-5 thiophène.

2 700 K environ que les résultats des diméthyl-2.5, acétyl-2 chloro-5 et acétyl-2 nitro-5 thiophène. (Le

Tableau IV.

				ν_{19}.	ν_{8}.	ν_{17}.	ν_{16}.			ν_{5}.	ν_{7}.	ν_{15}.	Vers	ν_{14}.	ν_{63}.
Thiophène	–	–	–	710	830	869	902		–	1 033	1 082	1 250	3 000	1 586	3 120
Diméthyl-2.5 thiophène	475	–	–	675	718	790	844		949	1 023	1 042	1 230	1 387	1 575	3 080
Acétyl-2 méthyl-3 thiophène..	–	–	–	–	691	735	844		924	1 017	1 035	1 231	1 385	1 527	3 120
Acétyl-2 méthyl-4 thiophène..	–	–	–	–	684	770	866		928	1 020	1 040	1 234	1 383	1 543	3 120
Acétyl-2 méthyl-5 thiophène..	–	–	–	–	698	748	808		925	1 020	1 037	1 231	1 359	1 534	3 120
Acétyl-2 chloro-5 thiophène..	475	517	554	606	686	–	808		922	1 010	1 042	1 214	1 355	–	3 120
Acétyl-2 bromo-5 thiophène..	471	493	552	600	681	745	808		924	1 016	1 036	1 214	1 355	–	3 096
Acétyl-2 nitro-5 thiophène....	461	476	525 ou 550	620	688	740	770	820	887 ou 918	1 016	1 032	1 194	–	–	3 100
Dichloro-2.3 thiophène.......	–	–	–	–	697	–	–	816	884	1 011	1 037	1 110	1 363	1 517	3 105
Dichloro-2.4 thiophène.......	–	–	–	–	679	725	784	819 ou 836	876	–	1 028	1 173	1 362	1 515	3 125
Dichloro-2.5 thiophène.......	–	–	–	587	664	700 ou 712	784	816 ou 834	881	972	1 028	–	–	1 530	3 120
Dichloro-3.4 thiophène......	–	–	–	–	679	707	784	836	853	957	1 013	1 135 ou 1 120	1 348	1 502	3 125

spectre de l'acétyl-2 bromo-5 thiophène se rapproche beaucoup de celui du dérivé chloré.)

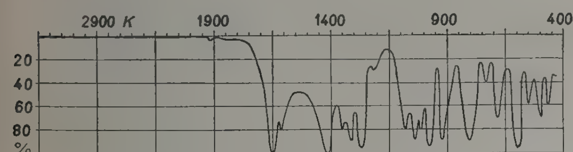


Fig. 11. — Acétyl-2 bromo-5 thiophène.

Les spectres des diméthyl-2.5 thiophène, dichloro-2.3 thiophène, dichloro-2.4 thiophène, dichloro-3.4 thiophène et dichloro-2.5 thiophène, dont nous nous servirons, se trouvent dans la collection du National Bureau of Standards [10] déjà citée. Un essai d'interprétation de Lecomte et Garach [11] concerne les diméthyl-2.5 thiophène et diméthyl-2.4 thiophène.

En admettant la symétrie C_{2v}, pour la molécule du thiophène, l'addition de deux radicaux changera ou non ce type de symétrie selon la position. Dans les positions 2.5 et 3.4, des substituants identiques gardent la symétrie du thiophène. Dans tous les autres cas, les éléments de symétrie se réduiront au plan qui contient la molécule, si on la suppose plane.

En partant des identifications déjà effectuées, nous avons étudié le déplacement des maximums d'absorption, en passant de l'une à l'autre des dérivées disubstituées. Dans le tableau IV se trouvent des assignations raisonnables, mais probablement à reviser, partiellement du moins.

L'introduction de nouveaux groupements fait apparaître des fréquences caractéristiques correspondantes. Dans les acétyl-2 méthyl-3 thiophène,

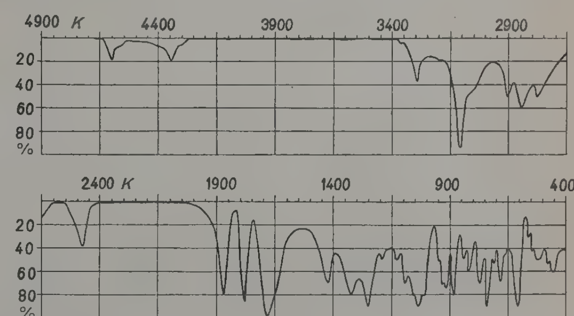


Fig. 12. — Acétyl-2 nitro-5 thiophène.

acétyl-2 méthyl-4 thiophène, acétyl-2 méthyl-5 thiophène, acétyl-2 chloro-5 thiophène, acétyl-2 bromo-5 thiophène et acétyl-2 bromo-5 thiophène, les suites de bandes de 1664, 1664, 1655, 1664, 1652 et 1679 *K* correspondent à des vibrations du groupement carbonyle perturbé par les doubles liaisons du noyau. Les radicaux aliphatiques font apparaître les bandes correspondant aux vibrateurs CH_3. Les bandes à 928 ou 942 et 1679 *K*, dans le spectre de l'acétyl-2 nitro-5 thiophène correspondent aux vibrations de déformation et de valence antisymétrique du groupement NO_2.

Ce travail a été fait au Laboratoire de Recherches physiques à la Sorbonne. Nous remercions son directeur, M. le Professeur J. Cabannes, d'avoir bien voulu nous accueillir, M. J. Lecomte, directeur de Recherches au C. N. R. S. de ses nombreux conseils. Nous devons exprimer notre gratitude à la Direction des Recherches à Madrid, qui nous a fait profiter d'une bourse pendant notre séjour à Paris, à MM. N. K. Hoan et D. Lavit de l'Institut du Radium pour la préparation des produits étudiés, à M. le Professeur Lacassagne, Directeur de l'Institut du Radium et à Mlle A. Cheutin, pour toutes les facilités offertes en vue de l'enregistrement des spectres.

Manuscrit reçu le 28 juillet 1954.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Coblentz W. W. — *Invest. of infrared Spectra.* Public. Carnegie. Inst. n° 35, Washington, 1905.
[2] Barnes R. B. et Brattain R. — *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 446.
[3] Manzoni-Ansidei R. et Rolla M. — *Ricerca Scient.*, 1938, **9**, 363; *Atti Acad. Lincei*, Classe Sc. phys. mat. natur., 1938, **24**, 410.
[4] Barnes R. B., Liddel U. et Williams V. Z. — *Ind. Eng. Chem. Anal.*, 1943, **16**, 659.
[5] Barnes R. B., Gore R. C., Liddel U. et Williams V. Z. — Infrared spectroscopy Reinhold, New-York, 1944.
[6] Thompson H. W. — *J. Chem. Phys.*, 1944, **10**, 183.
[7] Lecomte J. — *Bull. Soc. Chim.* France, 1946, **13**, 415.
[8] Bonino G. B. et Manzoni-Ansidei R. — *Z. Phys. Chem.* 1933, B **22**, 169.
[9] Reitz A. W. — *Z. Phys. Chem.* B, 1937, **38**, 275.
[10] National Bureau of Standards, Washington D. C. — Infrared absorption spectrograms (American Petroleum Institute Research, project 44).
[11] Garach J. et Lecomte J. — *Bull. Soc. Chim.* France, 1946, **12**, 423.
[12] Bonino G. B. et Manzoni-Ansidei R. — *Z. Phys. Chem.* B., 1934, **23**, 327.
[13] Simon A. et Kirrett O. — *Naturwissenchaffen*, 1934, **28**, 47.
[14] Barchewitz P. et Garach J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **208**, 2027.
[15] Williams V. Z. — *Rev. Sc. Instr.*, 1948, **19**, 135.
[16] Randall H. M., Fowler R. G., Fulson N. et Dalg J. R. — Infrared determination of organic structure. Van Nostrand, New-York, 1949.
[17] Colthup N. B. — *J. O. S. A.*, 1950, **40**, 397.
[18] Thompson H. W. et Temple R. B. — *Trans. Faraday Soc.*, 1945, **41**, 27.
[19] Waddington G., Knowlton J. W., Scott D. W., Oliver G. D., Todd S. S., Hubbard W. N., Smith J. C. et Huffman H. M. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 797.
[20] Venkateswaran S. — *Indian J. Phys.*, 1930, **5**, 145.
[21] Venkateswaran S. et Bhagavantam S. — *Indian J. Phys.*, 1934, **7**, 585.
[22] Kohlrausch K. W. F. et Schreiner H. — *Acta phys. Austriaca*, 1949, **5**, 373.
[23] Gerding H., Milazzo G. et Rossmark H. H. S. — *Rec. Trav. Chim.* Pays-Bas, 1953, **72**, 957.
[24] Lord R. C. Jr. et Miller F. A. — *J. Chem. Phys.*, 1942, **10**, 328.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 16, MAI 1955, PAGE 372.

ÉTALONNAGE EN ÉNERGIE D'UN BÉTATRON DE 22 MeV

Par R. BASILE et C. SCHUHL,
Institut du Radium, Laboratoire Curie,
Centre d'Études nucléaires de Saclay, Service de Physique nucléaire.

Sommaire. — On étalonne le bétatron Allis-Chalmers de 22 MeV du Commissariat à l'Énergie atomique situé à l'Institut G. Roussy de Villejuif. On utilise comme point de repère d'énergie les seuils des réactions (γ, n) sur ^{12}C, ^{16}O, ^{63}Cu et ^{109}Ag qui sont respectivement égaux à 18,77 ± 0,06 MeV, 15,60 ± 0,01 MeV, 10,61 ± 0,05 MeV, 9,07 ± 0,07 MeV et accessoirement on mesure le seuil de la réaction ^{54}Fe (γ, n) ^{53}Fe : 13,65 ± 0,05 MeV et la différence des seuils entre les réactions ^{106}Ag (γ, n) ^{105}Ag et ^{109}Ag (γ, n) ^{108}Ag que l'on trouve égale à 400 ± 60 keV.

1. **Principe des mesures.** — Le bétatron étudié est celui du Commissariat à l'Énergie atomique; il est situé à l'Institut G. Roussy de Villejuif. Étant à usage médical, il a été livré par la Société Allis-Chalmers avec un appareillage de mesure et de contrôle industriel sur la précision duquel nous ne pouvions compter pour son utilisation à des expériences de Physique nucléaire, tant au point de vue valeur de l'énergie maximum qu'au point de vue mesure du flux de photons.

1° Mesure de l'énergie maximum. — Dans le bétatron Allis-Chalmers, l'extraction des électrons est provoquée lorsque l'induction magnétique de l'électroaimant passe par son maximum. Il en résulte que l'énergie des électrons frappant la cible est proportionnelle à l'induction maximum de l'électroaimant (1). Par suite, la mesure de la tension induite aux bornes d'une boucle prise sur le circuit magnétique fournit une grandeur proportionnelle à l'énergie de ces électrons compte tenu de la fréquence.

(1) Un tel résultat découle du principe de fonctionnement du bétatron [1].

Pratiquement, nous fermons la boucle sur un potentiomètre de résistance totale 10 000 Ω (décades AOIP de 1000, 100, 10 et 1 Ω à 0,25 pour 100) (²). Un voltmètre AOIP à 5 000 Ω/V est branché entre le point milieu et une extrémité du potentiomètre (cf. *fig.* 1). La valeur de r est ajustée de sorte que la tension v mesurée aux bornes du potentiomètre soit 7,5 V. La tension aux bornes de la boucle est alors

$$V = \frac{7,5 \cdot 10^4}{r} \quad \text{(en V)}$$

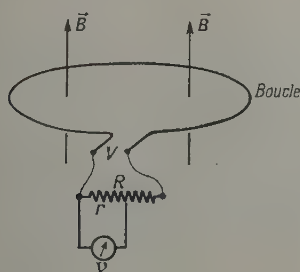


Fig. 1. — Schéma du dispositif de mesure de l'induction maximum.

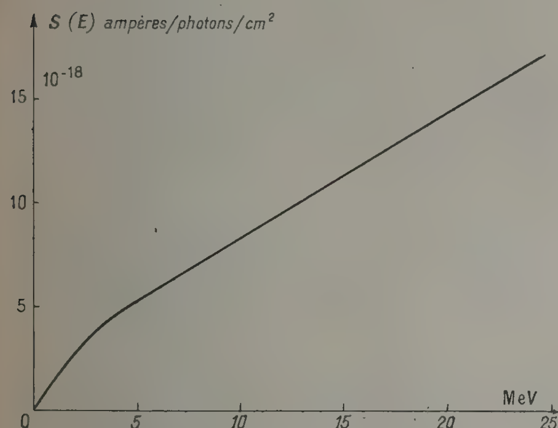


Fig. 2. — Sensibilité de la C. I. P. E. G. en fonction de l'énergie des photons.

L'étalonnage consistera à représenter la relation entre l'énergie maximum E_m du bétatron et V (ou r).

2° Mesure du flux de photons. — Nous utilisons une chambre d'ionisation à parois épaisses de graphite (C. I. P. E. G.) étudiée et construite au C. E. A. par l'un de nous.

La C. I. P. E. G. est un système plan formé d'une plaque épaisse de graphite (Ø = 180 mm; e = 110 mm) au centre de laquelle existe une cavité remplie d'air (Ø = 80 mm; e = 20 mm). Les électrons créés par les rayons X dans les parois, par effet photoélectrique, collisions Compton et création de paires produisent un courant d'ionisation dans la cavité. On calcule le courant produit en fonction du flux de photons monoénergétiques arrivant normalement sur la surface plane du graphite. La sensibilité calculée de la C. I. P. E. G. en fonction de l'énergie des photons est représentée figure 2.

La figure 3 représente la courbe expérimentale de saturation de la chambre; le faisceau du bétatron était la source de rayonnement. La tension de l'électrode collectrice est fixée à 1400 V. La valeur de la tension de saturation peut sembler grande pour une chambre mesurant des courants moyens de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-9} A et dont la distance entre électrodes est 1 cm. Une telle valeur provient du fait que le bétatron émet le rayonnement par impulsions intenses de quelques microsecondes toutes les 5 500 μs.

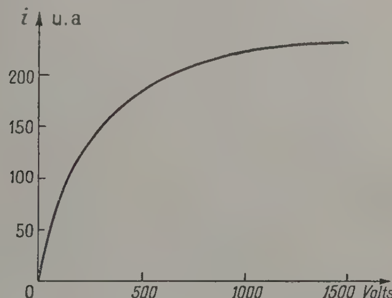


Fig. 3. — Courbe de saturation de la C. I. P. E. G.

Le courant de la chambre d'ionisation est mesuré avec un préamplificateur et un amplificateur à courant continu de gain total unité, construit par la Division des Constructions électriques du C. E. A. Nous avons comparé les mesures faites à la C.I.P.E.G. et à la chambre à capacité « Victoreen » habituellement utilisée. Aux erreurs expérimentales près, les deux appareils fournissent des valeurs proportionnelles.

La C. I. P. E. G. offre sur la Victoreen l'avantage de montrer les fluctuations du flux de photons et de permettre sa régulation avec une bonne précision (*voir* ci-après).

3° Mesure des seuils de réactions (γ, n). — *Définition de l'activité.* — Nous appellerons activation d'un échantillon l'activité induite dans cet échantillon par un flux de photons unité mesuré par un processus d'ionisation à la suite d'un temps d'irradiation infini.

Braams [2] rapporte la constation expérimentale suivante : la courbe représentant la racine carrée de l'activation d'un élément en fonction de l'énergie

(²) Ces décades ont été mesurées avec un pont Weston AOIP dont les résistances sont étalonnées à 0,01 pour 100.

maximum du faisceau de rayons X d'un synchrotron à électrons est une droite, aux erreurs expérimentales près, à partir du seuil et dans une région de plusieurs mégaélectrons-volts.

Nous avons vérifié ce fait pour ^{109}Ag, ^{63}Cu, ^{54}Fe ainsi que pour ^{16}O, ^{12}C (sous quelques réserves pour ces deux derniers éléments; *cf.* ci-après). Puis, nous avons utilisé cette loi pour la détermination effective des seuils.

Explication théorique d'un tel résultat. — Afin de pouvoir calculer la forme de la courbe d'activation au voisinage du seuil, il est nécessaire de connaître la forme analytique de la courbe du spectre de freinage d'un bétatron, la variation de la section efficace de réaction (γ, n) au voisinage du seuil et le sens physique de la mesure d'intensité à la chambre d'ionisation à parois épaisses de graphite. Les théories exposées jusqu'à présent n'ont pas étudié avec précision la forme de la section efficace au voisinage du seuil de réaction (γ, n).

Mercier et Herpin [3] ont élaboré une théorie des réactions photonucléaires qui leur permet de calculer la forme de la section efficace. Les bases en sont les suivantes : les auteurs supposent que l'énergie du photon est entièrement absorbée par un seul nucléon. Ils admettent qu'une fois excité, ce nucléon a la possibilité soit de sortir du noyau, soit d'interagir avec le « noyau restant » de (A — 1) nucléons et de former ainsi un noyau composé de A nucléons qui se désexcite conformément au modèle statistique ([3]). Ils traduisent la possibilité de reformer le noyau composé A à partir du noyau A—1 et du nucléon excité par l'introduction d'un potentiel nucléaire complexe.

Si E_0, est la valeur du seuil énergétique (en MeV) de la réaction photonucléaire, E l'énergie des photons, la courbe de section efficace d'absorption au voisinage du seuil d'écrirait :

$$\sigma(E) = \text{const.}\,\frac{\sqrt{E - E_0}}{E f(E)}, \tag{2}$$

$f(E)$ tendant rapidement vers l'unité lorsque $(E - E_0)$ croît.

L'expression (2) peut s'établir de façon beaucoup plus générale et dépend assez peu des hypothèses faites dans la théorie.

Le calcul du spectre de freinage a été fait par Schiff [4]. Divers expérimentateurs [5], [6] ont vérifié la forme de ce spectre; bien qu'un léger désaccord semble exister entre les résultats expérimentaux et théoriques, la précision des courbes expérimentales est insuffisante pour pouvoir l'affirmer. Dans le domaine du spectre qui nous intéresse, énergie comprise entre le seuil de la réaction à étudier E_0, et l'énergie maximum du faisceau E_m, il est possible de donner diverses représentations analytiques de cette courbe; entre l'énergie maximum du spectre et 1 MeV en dessous, une représentation simple et assez approchée de la courbe de Schiff s'exprime sous la forme

$$N(E, E_m)E = k\sqrt{E_m - E}, \tag{3}$$

la courbe d'activation s'écrit alors

$$A = \frac{\int_{E_0}^{E_m} \sigma(E)\,N(E, E_m)\,\mathrm{d}E}{\int_0^{E_m} N(E, E_m)E\,\mathrm{d}E}. \tag{4}$$

Le dénominateur représente le flux énergétique du faisceau de photons : on peut, en effet, admettre en première approximation, que le courant mesuré dans la chambre à parois épaisses de graphite est proportionnel à l'énergie des photons [La figure 2 montre que cette hypothèse est valable à environ 10 pour 100 entre 10 et 25 MeV.] En développant l'équation (4), on a

$$A = \frac{\alpha\int_{E_0}^{E_m} \frac{\sqrt{(E_m - E)(E - E_0)}}{E^2}\,\mathrm{d}E}{\int_0^{E_m} N(E, E_m)E\,\mathrm{d}E}. \tag{5}$$

Par ailleurs, l'intervalle d'intégration est petit, E_m étant toujours très voisin de E_0, on peut considérer comme constants dans l'intégration les termes en E devant les termes en $(E_m - E)$ et $(E - E_0)$. L'expression de la courbe d'activation au voisinage du seuil s'écrit alors

$$A = K(E_m - E_0)^2. \tag{6}$$

Les mesures, au voisinage du seuil, sont difficiles du fait des faibles comptages. Dans le cas le plus favorable, cas de ^{109}Ag, nous avons été jusqu'à 20 keV du seuil. Les fluctuations statistiques deviennent alors importantes.

2. **Procédés expérimentaux.** — 1° Généralités. Nous plaçons les échantillons à irradier sur un support de plexiglass, au centre du faisceau, à une distance de 35 cm de la cible du bétatron. Cette position est reproductible à 0,1 mm. Nous irradions deux échantillons simultanément.

Un des deux expérimentateurs maintient l'énergie constante en agissant sur la tension d'excitation de l'électroaimant. L'autre maintient le flux constant en le contrôlant à la C. I. P. E. G. et en réglant la tension et l'époque d'injection.

Temps zéro de l'irradiation. — Lors de la mise en route du bétatron, on augmente la tension d'injection des électrons. Cette manœuvre nécessite 0,5 s. Le chronomètre est déclenché lors du passage du spot par la division représentant la moitié de l'intensité définitive.

Pendant les 5 à 10 premières secondes, la défi-

([3]) Pour les réactions envisagées, on peut confondre σ(γ, n) et σ (absorption totale).

nition de l'intensité est valable à ± 10 pour 100. Ensuite elle est maintenue fixe avec une précision de ± 1 pour 100. Pour obtenir ce résultat, chaque mesure est précédée d'une manipulation à blanc permettant de positionner correctement les commandes et de vérifier le zéro de l'amplificateur continu.

L'énergie maximum du spectre est constante à ± 0,1 pour 100, soit à 20 MeV, une fluctuation de ± 20 keV.

La C. I. P. E. G. est placée à 200 ± 0,5 cm de la cible du bétatron. Le temps zéro de comptage coïncide avec la fin de l'irradiation à 0,1 s près.

Pour le comptage β, nous n'avons pas cherché à définir une géométrie parfaite mais seulement à obtenir une reproductibilité aussi bonne que possible. Les compteur cloches utilisés ont, sous château de plomb, un mouvement propre de 12 coups/mn et un palier d'environ 300 V. Ce sont des compteurs type 15 A6 construits par la Division des Constructions électriques du C. E. A.

2° Dépouillement des résultats. — Afin d'éliminer les erreurs d'interprétation subjective dans la recherche de l'activité à l'origine, nous utilisons la méthode des moindres carrés appliquée à la décroissance exponentielle.

a. Cas d'un seul radioélément formé. — Dans la plupart des cas étudiés, il n'y a qu'un élément formé dans des proportions mesurables, les autres ayant une période trop courte ou trop longue pour être gênants.

Soit N_0, le taux de comptage (nombre de coups par unité de temps) à l'origine des temps. Au temps t_i, le taux de comptage devrait être $N_0 e^{-\lambda t_i}$. Soit N_i le taux de comptage effectivement mesuré. La connaissance de λ, t_i, N_i permet de calculer N_0, en écrivant que

$$\sum_i (N_0\, e^{-\lambda t_i} - N_i)^2 \quad \text{est minimum,} \qquad (7)$$

ce qui donne

$$N_0 = \frac{\sum_i N_i\, e^{-\lambda t_i}}{\sum_i e^{-2\lambda t_i}} \qquad (8)$$

b. Cas de deux éléments radioactifs de période voisine. — Dans le cas de ^{109}Ag, il apparaît deux radioéléments de périodes assez rapprochées 40 s et 2,3 mn. Soient N_A et N_B les activités à l'origine des deux radioéléments de constantes radioactives λ_A et λ_B, le taux de comptage au temps t_i sera $N_A e^{-\lambda_A t_i}$, $N_B e^{-\lambda_B t_i}$. Nous écrivons que

$$\sum_i (N_A\, e^{-\lambda_A t_i} + N_B\, e^{-\lambda_B t_i} - N_i)^2$$

est minimum [9], ce qui fournit

$$N_A = \frac{[\Sigma N_i\, e^{-\lambda_A t_i}]\,[\Sigma\, e^{-2\lambda_B t_i}] - [\Sigma N_i\, e^{-\lambda_B t_i}]\,[\Sigma\, e^{-(\lambda_A+\lambda_B) t_i}]}{[\Sigma\, e^{-2\lambda_A t_i}]\,[\Sigma\, e^{-2\lambda_B t_i}] - [\Sigma\, e^{-(\lambda_A+\lambda_B) t_i}]^2},$$

$$N_B = \frac{[\Sigma N_i\, e^{-\lambda_B t_i}]\,[\Sigma\, e^{-2\lambda_A t_i}] - [\Sigma N_i\, e^{-\lambda_A t_i}]\,[\Sigma\, e^{-(\lambda_A+\lambda_B) t_i}]}{[\Sigma\, e^{-2\lambda_A t_i}]\,[\Sigma\, e^{-2\lambda_B t_i}] - [\Sigma\, e^{-(\lambda_A+\lambda_B) t_i}]^2}.$$

3° Principe de l'étalonnage. Points de repère. — Nous nous proposons de choisir comme points d'étalonnage en énergie les valeurs de seuils de réactions (γ, n) connues d'après les masses; par exemple ^{12}C(γ, n)^{11}C, ^{16}O(γ, n)^{15}O, ^{14}N(γ, n)^{13}N Nous n'avons pas utilisé les réactions ^{63}Cu(γ, n)^{62}Cu et ^{109}Ag(γ, n)^{108}Ag, dont les seuils ont été mesurés avec précision par Birnbaum [7].

Les caractéristiques des réactions nous servant de points de repère sont indiquées dans le tableau I.

Tableau I.

Réaction.	Radioactivité et période du radioélément obtenu [8].		Seuils (en MeV). Masses [9].	Feather [10].	Birnbaum exp. [7].
$^{12}_{6}$C (γ, n) $^{11}_{6}$C	β^+	20,4 mn	18,73 ± 0,03	18,77 ± 0,06	Masse
$^{16}_{8}$O (γ, n) $^{15}_{8}$O	β^+	118 s	15,60 ± 0,01	15,6 ± 0,2	Masse
$^{54}_{26}$Fe(γ, n) $^{53}_{26}$Fe	β^+	8,9 mn	13,8 ± 0,5	13,8 ± 0,2	–
$^{63}_{29}$Cu(γ, n) $^{62}_{29}$Cu	β^+	10,1	–	10,85 ± 0,15	10,61 ± 0,05
$^{109}_{47}$Ag(γ, n)$^{108}_{47}$Ag	β^-	2,3	–	9,05 ± 0,20	9,07 ± 0,07

Tableau II.

Éléments cible.	Temps d'irradiation (mn).	Temps de comptage.	Taux de comptage (c/mn) (*).	Figure.	Seuils (V).	Rappel du seuil (MeV).
^{12}C	20	9 mn 50 s toutes les 10 mn	33 à 450	4	103,2 ± 0,4	18,73 ± 0,03
^{16}O	8	60 s » 65 s	30 à 3 000	5	86,15 ± 0,4	15,60 ± 0,01
^{54}Fe	10	4 mn 50 s » 5 mn	45 à 370	6	74,9 ± 0,4	13, 8 ± 0,2
^{63}Cu	10	4 mn 50 s » 5 mn	1 000 à 6 000	7	58,6 ± 0,4	10,61 ± 0,05
^{109}Ag	8	60 s » 65 s	45 à 2 300	8	50,5 ± 0,2	9,07 ± 0,07

(*) Mouvement propre déduit.

Les échantillons utilisés étaient : pour le carbone, des disques de paraffine de diamètre 30 mm et d'épaisseur 2 mm; pour l'oxygène, des carrés d'oxyde de béryllium BeO ; pour le fer, des disques de fer Armco ($\varnothing = 25$ mm, $e = 2$ mm); pour le cuivre, des disques de cuivre rouge ($\varnothing = 29{,}8$ mm, $e = 1$ mm); pour l'argent, des carrés d'argent spectroscopiquement pur de Johnston Matthey and Co de 1,5 mm de côté pesant 600 mg.

3. **Résultats.** — L'ensemble des résultats obtenus est représenté dans le tableau II.

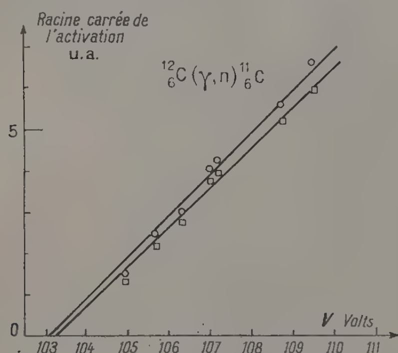


Fig. 4. — Seuil de la réaction $^{12}C(\gamma, n)^{11}C$.

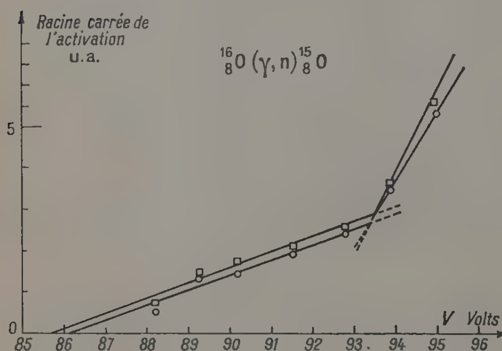


Fig. 5. — Seuil de la réaction $^{16}O(\gamma, n)^{15}O$.

Chaque figure représente (*fig.* 4 à 8) la racine carrée de l'activation en fonction de la tension aux bornes de la boucle placée dans le circuit magnétique (cf. § 1). Nous avons tracé les deux courbes qui représentent les résultats obtenus avec les deux échantillons irradiés simultanément. Nous avons utilisé la méthode de comptage indiquée dans la seconde colonne du tableau II car elle nous permettait de vérifier la période de décroissance et de constater l'apparition de réactions parasites.

La courbe d'étalonnage est représentée figure 9.

1° Carbone. — Nous n'avons pas reporté sur la figure 4 les points d'énergie supérieure, car il apparaît des cassures dans la courbe d'activation.

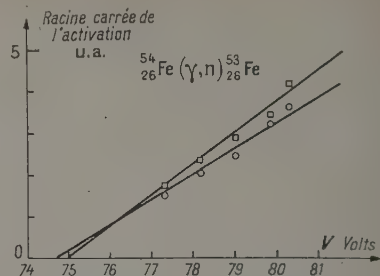


Fig. 6. — Seuil de la réaction $^{54}Fe(\gamma, n)^{53}Fe$.

L'équipe de Saskatchewan a observé la première de tels résultats dans l'étude des éléments légers [11], [12].

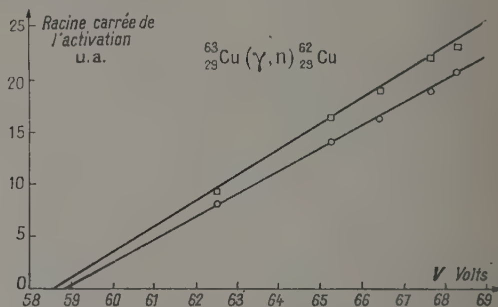


Fig. 7. — Seuil de la réaction $^{63}Cu(\gamma, n)^{62}Cu$.

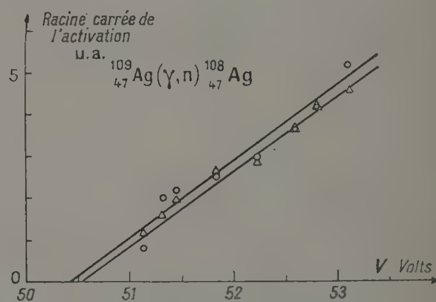


Fig. 8. — Seuil de la réaction $^{109}Ag(\gamma, n)^{108}Ag$.

Les physiciens canadiens attribuent ces cassures dans la courbe d'activation à des niveaux d'excitation étroits qui se traduiraient par un pic de section efficace d'absorption des photons.

2° Oxygène. — Les premiers essais furent effectués avec disque de quartz (SiO_2), mais nous fûmes gênés par l'activité due à la réaction (γ, p) sur le

silicium. Les irradiations des échantillons étaient de 8 mn afin d'éliminer les erreurs dues à la mauvaise définition du flux pendant les 10 premières secondes.

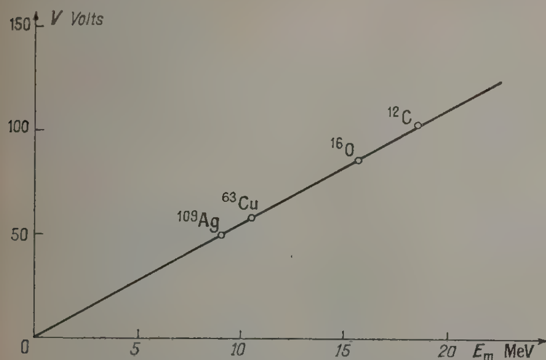


Fig. 9. — Courbe d'étalonnage en énergie du bétatron.

La figure 5 montre l'apparition d'une cassure dans la courbe d'activation à $93{,}35 \pm 0{,}1$ V. Ceci correspond à une valeur de l'énergie des photons de $16{,}91 \pm 0{,}65$ MeV, en prenant 15,60 MeV comme seuil de la réaction (γ, n) sur l'oxygène. Nous retrouvons une des discontinuités de pente de l'équipe de Saskatchewan. Notre trop petit nombre de points expérimentaux et la stabilité insuffisante du bétatron ne nous permettent pas de voir les autres points de discontinuité mis en évidence par ces auteurs.

3° Cuivre. — Au voisinage du seuil, nous avons été gênés par la réaction ^{63}Cu(n, γ)^{66}Cu induite par les neutrons parasites créés dans la cible, les parois de l'ampoule d'accélération et les portes de blindage en plomb du bétatron, réaction qui engendre un radioélément de période 5,1 mn.

4° Argent. — L'argent possède deux isotopes ^{109}Ag et ^{107}Ag de propriétés nucléaires extrêmement voisines; nous avons jugé utile de mesurer avec précision le seuil de la réaction ^{107}Ag(γ, n)^{106}Ag(β^+ 24mn) Les résultats sont représentés figure 10. Nous obtenons comme valeur du repère pour le seuil

$$S = 52{,}7 \pm 0{,}1 \text{ V}.$$

D'après la courbe d'étalonnage, nous trouvons pour le seuil de la réaction ^{107}Ag(γ, n)^{106}Ag

$$Q = 9{,}57 \pm 0{,}06 \text{ MeV}.$$

La différence entre les seuils des réactions (γ, n) sur les deux isotopes de l'argent est de $2{,}2 \pm 0{,}3$ V, soit

$$Q(^{107}\text{Ag}) - Q(^{109}\text{Ag}) = 400 \pm 60 \text{ keV}.$$

Une telle précision a un sens dans la mesure où l'on considère comme valable l'étalonnage en énergie de Birnbaum. Il est possible de l'obtenir du fait des conditions favorables de travail avec ^{107}Ag : proportion importante de cet isotope (51,35 pour 100), période de Ag^{106} nettement supérieure à toutes les périodes parasites : ^{106}Ag, 24,0 mn; ^{108}Ag, 2,3 mn; ^{107}Ag*, 44,3 s; ^{109}Ag*, 39,2 s.

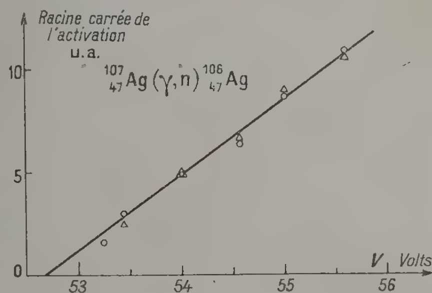


Fig. 10. — Seuil de la réaction ^{107}Ag (γ, n)^{106}Ag.

5° Fer. — Les mesures effectuées sur le fer nous ont permis de déterminer le seuil de la réaction ^{54}Fe(γ, n)^{53}Fe avec plus de précision que ne le donne la littérature. Nous obtenons

$$Q = 13{,}65 \pm 0{,}05 \text{ MeV}.$$

Ce travail a été réalisé sous la direction de Mme I. Joliot-Curie et de M. Berthelot que nous tenons à remercier.

Il a également été facilité par la compétence de l'équipe d'entretien et de fonctionnement du bétatron, dirigée par M. Ligonnière dont nous avons apprécié le concours.

Enfin, nous remercions MM. Herpin et Mercier du Service de Physique mathématique du C. E. A. avec qui nous avons eu de fructueuses discussions.

Manuscrit reçu le 2 décembre 1954.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] *Cf.*, par exemple, Jouty. — Le Bétatron (Les accélérateurs de particules).
[2] Braams. — *Thèse*, Université de Cambridge, 1952.
[3] Mercier et Herpin. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **237**, 556-558 et Note C. E. A. n° 56.
[4] Schiff. — Communication privée à G. Adams.
[5] Koch et Carter. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1950.
[6] Phillips. — *Proc. Phys. Soc.*, 1952, **65** A, 57-59.
[7] Birnbaum. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 146-154.
[8] Les caractéristiques nucléaires sont extraites de la *Table of isotopes* de Hollander, Perlman et Seaborg. — *Rev. Mod. Physics*, 1953, **25**, 2, 469.
[9] Les masses sont celles de Segre. — Experimental nuclear Physics.
[10] Feather. — Advances in physics, 1953, **2**, 6.
[11] Katz, Haslam, Horsley, Cameron et Montalbetti. — *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 464-471.
[12] Goldemberg et Katz. — *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 471-475.

SUR LES RAYONNEMENTS ÉMIS AU COURS DE LA TRANSMUTATION RAc → AcX

Deuxième partie (1).

Par Marcel FRILLEY, Salomon ROSENBLUM,
Manuel VALADARES et Georges BOUISSIÈRES,
Laboratoire Curie, Paris,
Laboratoire du Grand aimant permanent, Bellevue.

Sommaire. — Dans cette seconde partie, l'analyse des résultats de la structure fine des rayons α et de la diffraction des rayons γ, comparée aux données nouvelles obtenues en spectrographie magnétique des électrons de conversion interne, est étendue aux énergies de 100 à 335 keV. Un schéma de niveaux de AcX^* est établi qui est compatible avec les résultats des trois méthodes. La nature et la polarité des rayonnements γ sont déterminées. Une évaluation du coefficient de conversion interne du rayonnement $E1$ de 50 keV est faite. Le résultat est comparable à celui que nous avions obtenu antérieurement et en accord avec la valeur théorique.

Dans la première partie de ce Mémoire nous avons étudié les rayonnements γ d'énergie inférieure à 100 keV de la transmutation RAc → AcX. Des résultats nouveaux avaient pu être obtenus à la suite des mesures que nous avions faites sur le spectre d'électrons de conversion avec un spectrographe magnétique à grande dispersion et des sources de RAc très pures.

Ce spectre avait été examiné dans l'intervalle d'énergies de 10 à 60 keV. Nous en avons poursuivi l'examen jusqu'à 335 keV et, disposant de sources plus intenses, nous avons observé quelques raies nouvelles dans la région déjà étudiée. Nous répétons les résultats donnés dans la première partie avec de légères rectifications dues à l'emploi, pour la conversion des HR en énergies, de valeurs plus récentes des constantes fondamentales.

1. Confrontation des résultats obtenus antérieurement par différentes méthodes. —

1° Région des émissions γ d'énergie inférieure a 100 keV. — Les résultats exposés dans la première partie nous avaient permis de résoudre certains problèmes que posait l'examen des données plus anciennes. Le seul élément nouveau à introduire dans cette région est le travail de Hyde [12] qui conduit à supposer que la transition de 50 keV se placerait, dans le schéma des niveaux, plus haut que nous ne l'indiquions. Cette hypothèse sera examinée ci-dessous.

2° Région des émissions γ d'énergies comprises entre 100 et 335 keV. — Le rapprochement, dans cette région, des données de la spectrographie des rayons α, de la spectrographie par diffraction des rayons γ et de la spectrographie magnétique des électrons de conversion indiquait une certaine confusion mais ne présentait pas cependant de sérieuses difficultés d'interprétation comme dans la région des faibles énergies.

Nos mesures nouvelles portant sur le spectre d'électrons de conversion permettent de préciser l'analyse du spectre γ et le schéma de niveaux et d'arriver à une concordance convenable des résultats obtenus par les trois méthodes.

2. Nouvelles mesures et leur interprétation. —

1° Spectrographie des électrons de conversion. — Le tableau VI est le complément vers les grandes énergies du tableau III (*voir* 1re partie) pour les mesures de HR.

Le tableau VII contient l'ensemble du spectre; les calculs d'énergie des raies à partir des valeurs des HR ont été refaits avec des constantes plus récentes.

2° Spectre γ. — Dans le tableau VIII nous avons classé les raies d'électrons de conversion et indiqué les valeurs des $h\nu$ dont la conversion peut être observée dans deux niveaux au moins.

Les autres raies n'ont pas été classées; parmi elles, un certain nombre sont des raies Auger dont l'attribution ne pourra être faite que lorsque d'autres transmutations conduisant également à un élément $Z = 88$ auront été étudiées.

3° Nature et polarité des rayonnements γ. — Dans le tableau IV de la première partie de ce Mémoire, nous avons déjà classé les rayonnements γ d'énergie inférieure à 100 keV. Les calculs plus précis des coefficients de conversion permettent d'ajouter les remarques suivantes :

a. La conversion des rayonnements $E2$ de 29,95 et 31,62 keV dans les trois niveaux L devrait donner des raies dont les intensités, d'après la théorie, seraient

(1) *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 45.

TABLEAU VI.

Électrons de conversion de la transmutation RAc → AcX.

Hahn et Meitner [5]. HR.	I.	Surugue [6]. HR.	I.	Nos mesures. HR.	I.	Observations.
876	20	881	0,08	881,4	m	Raie large
–	–	893	0,2	–	–	
912	20	916	0,25	917	m	Raie large floue
951	20	954	<0,05	955,2	m	(1)
–	–	966	0,5	966	f	(2)
982	15	(980)	<0,05	978	f	
–	–	–	–	985	tf	
–	–	–	–	994	f	
996,5	40	997	0,4	1003,3	F	
1010	20	1020	0,2	1023	F	
–	–	(1047)	<0,05	–	–	
–	–	1070	0,1	1081	m	Mesure peu précise
1075	50	1079	0,05	1085	F	
–	–	1094	<0,05	1091	f	
–	–	–	–	1097	f	
1093	30	1106	1,5	1104	F	(3)
–	–	–	–	1113	tf	
1108	30	1118	0,1	1124	F	
–	–	–	–	1129	f	
1132	20	–	–	–	–	(4)
–	–	1160	<0,05	–	–	
–	–	1164	0,15	1159	f	
1159	30	1170	0,05	1170	F	Raie large
1178	10	1191	0,05	1190	f	
–	–	1201	<0,05	–	–	
1195	10	1208	0,4	1208	m	
–	–	1217	<0,05	–	–	
–	–	1249	<0,05	–	–	
–	–	1290	6	1295	F	
1291	80	1295	0,7	1303	F	(5)
–	–	1350	0,05	–	–	
1367	30	1373	0,1	1380	m	
–	–	1395	–	1391	f	
1396	60	(1407)	0,6	1412	tF	
–	–	1420	0,05	–	–	
–	–	1436	<0,05	–	–	
–	–	–	–	1529	m	
1525	30	1541	0,7	1539	m	
1546	60	1557	0,8	1563	tF	(6)
–	–	1576	<0,05	1581	m	
–	–	1594	<0,05	1589	f	
1597	20	–	–	1614	F	
–	–	1635	<0,05	1631	m	
1634	50	1650	0,5	1653	tF	
1663	20	1681	<0,05	1691	F	
–	–	–	–	1698	f	
–	–	–	–	1723	m	
1703	20	–	–	1729	m	
–	–	(1747)	<0,05	1748	f	
1745	20	1760	2	1772	m	(7)
1773	10	1781	0,3	1794	F	
–	–	–	–	1797	tf	
–	–	1812	<0,05	–	–	
–	–	–	–	1823	F	
1808	40	(1827)	0,05	1827	tF	
–	–	–	–	1830	f	
–	–	–	–	1841	m	
1872	30	1876	2,5	1889	F	
–	–	1898	<0,05	1905	f	
–	–	1930	0,4	1958	m	
–	–	1985	0,1	2005	f	
–	–	–	–	2021	f	
2010	20	2030	0,06	2039	m	
–	–	2048	0,05	2074	m	
–	–	2096	0,1	2101	m	
–	–	2156	0,8	2167	m	(8)
–	–	2186	0,07	2201	f	
–	–	–	–	2228	f	(9)

(1) Entre les raies de HR = 881,4 et HR = 955,2, nous avons observé quatre raies très faibles de HR ≃ 892, 905, 935 et 940. Il est possible que ces raies n'appartiennent pas au spectre de RAc → AcX.

(2) Surugue attribue cette raie à la transmutation AcX → An. En effet, l'intensité relative de cette raie augmente lorsque la source vieillit, mais elle existe déjà dans le spectre RAc → AcX.

(3) Surugue classe cette raie dans le spectre AcX → An. D'accord avec Hahn et Meitner, nous l'attribuons au spectre RAc → AcX.

(4) Surugue a observé une raie de HR = 1140 qu'il a attribuée à la transmutation An → AcA. Nous avons observé aussi une raie de HR = 1141, mais son intensité augmente beaucoup avec l'âge de la source. Il peut s'agir d'une superposition d'une raie appartenant au spectre RAc → AcX avec une raie d'un spectre des descendants, mais s'il en est ainsi la raie du spectre RAc → AcX serait très faible.

(5) Le pouvoir séparateur du spectrographe employé par Hahn et Meitner ne permettait pas de dédoubler la raie de HR = 1291.

(6) Surugue attribuait cette raie aux spectres des transmutations AcX → An → AcA. Nous confirmons l'interprétation de Hahn et Meitner qui la considéraient comme une des raies les plus intenses du spectre du RAc → AcX.

(7) Une raie d'un spectre des descendants se superpose à cette raie.

(8) Lorsque la source vieillit, cette raie devient large en raison de la formation d'une raie appartenant aux descendants vers HR 2165 (énergie légèrement inférieure à la raie de HR 2167 du spectre RAc → AcX).

(9) Surugue a observé encore quelques raies d'énergie plus élevée qu'il a attribué à la transmutation RAc → AcX. Nous n'avons, jusqu'à présent, étudié les spectres que jusqu'à 335 keV.

TABLEAU VII.

Énergies des électrons du spectre de conversion de la transmutation RAc → AcX.

HR (Oe/cm).	I.	E (keV).	HR (Oe/cm).	I.	E (keV).	HR (Oe/cm).	I.	E (keV).
351,6	tf	10,76	853,5	F	60,46	1563	tF	182,3
362,4	m	11,42	860,5	f	61,41	1581	m	185,9
377,7	tf	12,39	881,4	m	64,25	1589	f	187,6
389,0	f	13,14	917	m	69,2	1614	F	192,7
408,7	F	14,48	955,2	m	74,75	1631	m	196,2
432,7	m	16,20	966	f	76,3	1653	tF	200,8
543,8	F	25,37	978	f	78,1	1691	F	208,8
551,8	F	26,10	985	tf	79,2	1698	f	210,2
560,6	m	26,92	994	f	80,5	1723	m	215,5
570,2	m	27,83	1003,3	F	81,93	1729	m	216,8
580,9	F	28,85	1023	F	84,95	1748	f	220,9
589,8	m	29,72	1081	m	94,08	1772	m	226,1
601,4	F	30,87	1085	F	94,72	1794	F	230,8
609,6	F	31,69	1091	f	95,69	1797	tf	231,5
620,6	m	32,81	1097	f	96,66	1823	F	237,1
638,6	F	34,68	1104	F	97,80	1827	tF	238,0
660	tf	37,0	1113	tf	99,27	1830	f	238,7
683	tf	39,5	1124	F	101,1	1841	m	241,1
714,4	tF	43,05	1129	f	102,0	1889	F	251,7
720,1	f	43,72	1159	f	106,9	1905	f	255,3
726,2	f	44,43	1170	F	108,8	1958	m	267,2
740,2	tF	46,09	1190	f	112,2	2005	f	277,9
747,7	f	46,98	1208	m	115,3	2021	f	281,5
767,4	F	49,39	1295	F	130,7	2039	F	285,7
774,7	m	50,29	1303	F	132,2	2074	m	293,7
798,1	m	53,22	1380	m	146,4	2101	m	300,0
811,9	m	55,00	1391	f	148,5	2167	m	315,5
826,8	F	56,93	1412	tF	152,5	2201	f	323,5
833,4	F	57,78	1529	m	175,4	2228	f	329,9
836,7	tf	58,23	1539	m	177,4			

dans les rapports $L_{I} : L_{II} : L_{III} = 2 : 100 : 100$ (²). Du point de vue expérimental, il semble que la raie de conversion en L_{I} serait plus intense par rapport à la raie de L_{II}; en outre, la raie L_{II} serait plus faible que L_{III}. Toutefois les raies de conversion en L de ces rayonnements γ ont des énergies très faibles (10 à 16 keV) et se placent dans une région où la loi de noircissement du film employé varie peut-être très rapidement.

b. Pour le rayonnement $E1$ de 50,13 keV, l'expérience nous donne le rapport $L_{I} : L_{II} : L_{III} = 7 : 8 : 10$ et l'on a, théoriquement, $L_{I} : L_{II} : L_{III} = 10 : 8 : 9$. Remarquons que dans le cas de l'Am 241 [13] on trouve pour le rayonnement $E1$ de 59,62 keV le rapport expérimental $L_{I} : L_{III} = 1 : 1,2$ tandis que le rapport théorique est $L_{I} : L_{III} = 1 : 0,8$. On serait tenté de conclure que la conversion interne d'un rayonnement $E1$ favorise L_{III} par rapport à ce qui est prévu par la théorie; il faudra pourtant attendre des données plus complètes sur la conversion interne, surtout en ce qui concerne sa variation avec le numéro atomique (les nombres théoriques ont été déterminés pour $Z = 85$ et l'on a, dans la transmutation RAc → AcX, $Z = 88$ et dans le cas Am 241 → Np 237, $Z = 93$).

c. Pour les rayonnements de 100,4, 113,3 et 256,4 keV on observe des raies de conversion en L_{II} et L_{III} ayant des intensités du même ordre; pour les deux derniers rayonnements on observe encore la raie de conversion en L_{I}, mais plus faible que la raie L_{II}. D'après les tables de conversion on peut éliminer l'hypothèse des rayonnements magnétiques purs et celle des dipôles électriques purs. Il doit s'agir par conséquent de rayonnements électriques purs de polarité supérieure à 1 ou de mélanges de rayonnements $M_{l} + E_{l+1}$.

En ce qui concerne les rayonnements 100,4 et 113,3 keV, le fait qu'on les observe par diffraction cristalline [4] élimine l'hypothèse de rayonnements électriques de polarité supérieure à 2. Il reste, par conséquent, comme seule hypothèse les rayonnements $E2$ pur ou $M1 + E2$. Or, il y a entre les spectres d'électrons de ces deux rayonnements γ quelques différences, bien que leurs énergies soient voisines; ainsi, on n'observe pas la raie de conversion en L_{I} du rayonnement de 100,4 keV, tandis qu'elle est bien visible pour le rayonnement de 113,3 keV et la raie de conversion en M_{I} du premier de ces deux rayonnements est faible, tandis que la raie de conversion dans le même niveau du deuxième rayonnement γ est intense. L'ensemble des faits signalés nous porte à classer le rayonnement de 100,4 keV comme un quadrupôle électrique pur et le rayonnement de 113,3 keV comme un mélange de dipôle magnétique et quadrupôle électrique. Remarquons que pour le rayonnement de 100,4 keV on trouve un rapport expérimental $L_{II} : L_{III} = 10 : 8$ égal à celui prévu théoriquement pour un $E2$; pour le rayonnement de 113,3, on a expérimentalement $L_{II} : L_{III} = 10 : 7$ (le rapport théorique serait le même). Cette différence est dans le sens prévu dans l'hypothèse d'un rayonnement $M1 + E2$.

Des considérations analogues portent à croire que le rayonnement de 256,4 keV est un quadrupôle électrique ($E2$). Dans ce cas on peut recourir aussi pour le classement au rapport des intensités des raies de conversion en K et L_{II}, bien que ce rapport soit beaucoup moins précis que celui qui correspond à deux sous-niveaux L. Pour ce rayonnement de 256,4 keV, on a les rapports :

Expérimentaux.	Théoriques $E2$.
$\frac{K}{L_{II}} \simeq 1,2$	$\frac{K}{L_{II}} = 1,4$
$L_{I} : L_{II} : L_{III} = (1,6) : 10 : 4$	$L_{I} : L_{II} : L_{III} = 2,5 : 10 : 5$

La détermination de l'intensité de L_{I} est très

(²) Toutes les valeurs théoriques que nous utilisons ont été calculées pour $Z = 85$.

TABLEAU VIII.

Classement des raies d'électrons de conversion.

Énergies (keV). Électrons de conversion.	Niveaux $Z = 88$ [1].	$h\nu$.	$h\nu$ (valeurs moyennes).
10,76	19,23 (L_I)	29,99	
11,42	18,48 (L_{II})	29,90	
14,48	15,44 (L_{III})	29,92	
25,37	4,66 ($M_{I,II}$)	30,03	29,95 $E2$
26,10	3,79 (M_{III})	29,89	
28,85	1,13 ($N_{I,II}$)	29,98	
29,72	0,20 (O_{II})	29,92	
12,39	19,23 (L_I)	31,62	
13,14	18,48 (L_{II})	31,62	
16,20	15,44 (L_{III})	31,64	31,62 $E2$
26,92	4,66 ($M_{I,II}$)	31,58	
27,83	3,79 (M_{III})	31,62	
30,87	19,23 (L_I)	50,10	
31,69	18,48 (L_{II})	50,17	50,13 $E1$
34,68	15,44 (L_{III})	50,12	
43,05	18,48 (L_{II})	61,53	
46,09	15,44 (L_{III})	61,53	
56,93	4,66 ($M_{I,II}$)	61,59	61,57 $E2$
57,78	3,79 (M_{III})	61,57	
60,46	1,13 ($M_{I,II}$)	61,59	
61,41	0,20 (O_{II})	61,61	
81,93	18,48 (L_{II})	100,41	
84,95	15,44 (L_{III})	100,39	100,4 $E2$
95,69	4,66 ($M_{I,II}$)	100,35	
99,27	1,13 ($N_{I,II}$)	100,40	
94,08	19,23 (L_I)	113,31	
94,72	18,48 (L_{II})	113,20	
97,80	15,44 (L_{III})	113,24	113,3 $M1 + E2$
108,8	4,7 ($M_{I,II}$)	113,5	
112,2	1,1 ($N_{I,II}$)	113,3	
101,1	103,9 (K)	205,0	205,0 $M1$
185,9	19,2 (L_I)	205,1	
[2]	–	–	
130,7	103,9 (K)	234,6	234,6 $M1$
215,5	19,2 (L_I)	234,7	
[3]	–	–	
132,2	103,9 (K)	236,1	236,1 $M1$
216,8	19,2 (L_I)	236,0	
231,5	4,8 (M_I)	236,3	
152,5	103,9 (K)	256,4	
237,1	19,2 (L_I)	256,3	
238,0	18,5 (L_{II})	256,5	256,4 $E2$
241,1	15,4 (L_{III})	256,5	
251,7	4,8 (M_I)	256,5	
255,3	1,2 (N_I)	256,5	
182,3	103,9 (K)	286,2	286,3 $M1$
267,2	19,2 (L_I)	286,4	
281,5	4,8 (M_I)	286,3	
200,8	103,9 (K)	304,7	304,8 $M1$
285,7	19,2 (L_I)	304,9	
300,0	4,8 (M_I)	304,8	
208,8	103,9 (K)	312,7	312,8 $M1$
293,7	19,2 (L_I)	312,9	
230,8	103,9 (K)	334,7	334,7 $M1$
315,5	19,2 (L_I)	334,7	
329,9	4,8 (M_I)	334,7	

(1) Énergies des niveaux, d'après Y. Cauchois [11].

(2) La raie de conversion en M_I doit être cachée par la raie très forte de 200,8 keV.

(3) La raie de conversion en M_I doit être cachée par la raie forte de 230,8 keV.

incertaine parce que la raie correspondante se place à côté de la raie L_{II}.

Pour tous les autres rayonnements γ on observe seulement, en ce qui concerne la couche L, la conversion dans le niveau L_I. Ce fait exclut immédiatement l'hypothèse de rayonnements électriques purs. De même sont à exclure les rayonnements $M3$ purs ou d'ordre supérieur.

On a seulement pour critère de classification le rapport des intensités $\frac{K}{L_I}$ qui est, comme nous l'avons dit, peu précis. Dans la précision des mesures il semble être le même pour tous ces rayonnements et de l'ordre de 7 à 9. Théoriquement le rapport $\frac{K}{L_I}$ est de l'ordre de 6 pour $M1$ et de l'ordre de 4 pour $M2$. Il est par conséquent très probable que tous ces rayonnements sont des dipôles magnétiques.

4° COMPARAISON ENTRE LES RÉSULTATS DE LA SPECTROGRAPHIE α, DE LA SPECTROGRAPHIE γ PAR DIFFRACTION CRISTALLINE ET DE LA SPECTROGRAPHIE MAGNÉTIQUE DES ÉLECTRONS DE CONVERSION. — Le tableau IX montre que les résultats des trois méthodes concordent d'une façon satisfaisante, compte tenu de leurs degrés respectifs de précision.

5° SCHÉMA DE NIVEAUX DE L'AcX*. — La connaissance de la structure fine du spectre α émis dans la transmutation RA c → AcX permet d'établir sans ambiguïté le schéma de niveaux de l'AcX*; pour-

tant les intervalles énergétiques entre les différents niveaux sont connus avec peu de précision (de l'ordre de ± 4 keV). L'étude du spectre γ permet, en se basant sur la connaissance préalable du schéma de niveaux donnée par la structure fine α, d'améliorer la précision en ce qui concerne l'énergie des différents niveaux.

Tableau IX.

Énergies (keV).

$\Delta\alpha$.	$h\nu$. diff. crist.	$h\nu$ conv. int.
29 $(1 \to 0)$	–	29,95
30 $(2 \to 1)$	–	31,62
48 $(7 \to 6)$ } 50 $(3 \to 1)$ }	50,0	50,13
54 $(10 \to 9)$	57	–
59 $(2 \to 0)$	–	61,57
79 $(3 \to 0)$	79,5	–
100 $(10 \to 7)$	100,5	100,4
110 $(4 \to 0)$	113	113,3
–	(129)(*)	–
173 $(5 \to 0)$	–	(173,1)
209 $(6 \to 1)$	208	205,0
238 $(6 \to 0)$	240	{ 234,6 { 236,1
257 $(7 \to 1)$	258	256,4
286 $(7 \to 0)$	–	286,3
303 $(9 \to 1)$	–	304,8
307 $(8 \to 0)$	–	312,8
332 $(9 \to 0)$	–	334,7
386 $(10 \to 0)$	–	–

(*) Probablement second ordre de la raie de 258 keV.

L'étude du spectre γ met nettement en évidence les transitions directes vers le niveau fondamental des niveaux 1, 2, 4, 7, 8 et 9; en ce qui concerne les autres niveaux on peut faire les remarques suivantes : pour le niveau 3 on connaît par diffraction cristalline le rayonnement de 79,5 keV qui doit correspondre à la transition $3 \to 0$; pour le niveau 5 on observe dans le spectre d'électrons de conversion une raie de 69,2 keV qui pourrait correspondre à la conversion dans la couche K d'un rayonnement γ de 173,1 keV, mais on n'observe pas de raie de conversion dans la couche L. Pour le niveau 6 on a deux rayonnements de 234,6 et 236,1 keV et l'on ne peut pas dire lequel correspond à la transition $6 \to 0$. Nous verrons ci-dessous qu'on est conduit à admettre que la raie 6 de structure fine α correspond à un niveau double : $6_a = 234,6$, $6_b = 236,1$ keV. Enfin, pour le niveau 10 on n'observe pas d'électrons de conversion correspondant à un rayonnement γ d'environ 386 keV.

On observe trois transitions vers le niveau 1 : $2 \to 1, 7 \to 1$ et $9 \to 1$, avec les énergies respectives de 31,62, 256,4 et 304,8 keV.

Si l'on admet que le niveau 6 correspond à l'énergie de 236,1 keV, on aura comme différence $7 - 6 = 286,3 - 236,1 = 50,2$ keV. Par conséquent, la précision des mesures ne permet pas de distinguer si le rayonnement γ de 50,13 keV correspond à la transition $3 \to 1$ (*voir* 1re partie de ce Mémoire), ou à la transition $7 \to 6$. Mais récemment Hyde [12] a observé que le rayonnement de 50 keV est en coïncidence, dans la transmutation RAc→AcX, avec un rayonnement de 235 ± 5 keV; l'observation de Hyde porte, par conséquent, à admettre que le rayonnement de 50 keV correspond, au moins en grande partie, à la transition $7 \to 6$ en cascade avec $6 \to 0$. S'il en est ainsi on doit conclure que le rayonnement de $49,8 \pm 0,3$ keV observé dans la transmutation AcK→AcX est différent du rayonnement de 50 keV de RAc→AcX, car dans le premier cas il n'y a pas émission d'un rayonnement de 235 keV.

Parmi les rayonnements γ que nous avons observés, il ne reste à classer que le rayonnement de 100,4 keV obtenu aussi par diffraction cristalline. Dans la précision des mesures il ne peut correspondre qu'à la différence

$$334,7 - 234,6 = 100,1 \text{ keV}.$$

Si l'on admet cette hypothèse, on est obligé de considérer que le niveau 6 est un niveau double formé par deux niveaux séparés de 1,5 keV (236,1 — 234,6 keV). La structure fine α indique bien une différence $10 \to 7$ égale à 100 keV, mais il est peu probable que le rayonnement γ intense de 100,4 keV provienne du niveau 10, dont l'intensité est très faible.

Remarquons enfin que le rayonnement de faible intensité de 57 keV observé par diffraction cristal-

Tableau X.

Transitions γ.

En cascade.	Directes.	
31,62 $(2 \to 1)$ + 29,95 $(1 \to 0) = 61,57$ keV	61,57 keV	$(2 \to 0)$
....	113,3	$(4 \to 0)$
205,0 $(6_a \to 1)$ + 29,95 $(1 \to 0) = 234,9$	234,6	$(6_a \to 0)$
256,4 $(7 \to 1)$ + 29,95 $(1 \to 0) = 286,3$ } 50,13 $(7 \to 6_b)$ + 236,1 $(6_b \to 0) = 286,2$ }	286,3	$(7 \to 0)$
....	312,8	$(8 \to 0)$
304,8 $(9 \to 1)$ + 29,95 $(1 \to 0) = 334,7$ } 100,4 $(9 \to 6_a)$ + 234,6 $(6_a \to 0) = 335,0$ }	334,7	$(9 \to 0)$

line correspond peut-être à la transition 10→9, ce qui conduirait à admettre pour le niveau 10 une énergie de 392 keV.

En résumé, on peut classer les transitions γ conformément au tableau X et l'on est conduit au schéma de niveaux de la figure 4.

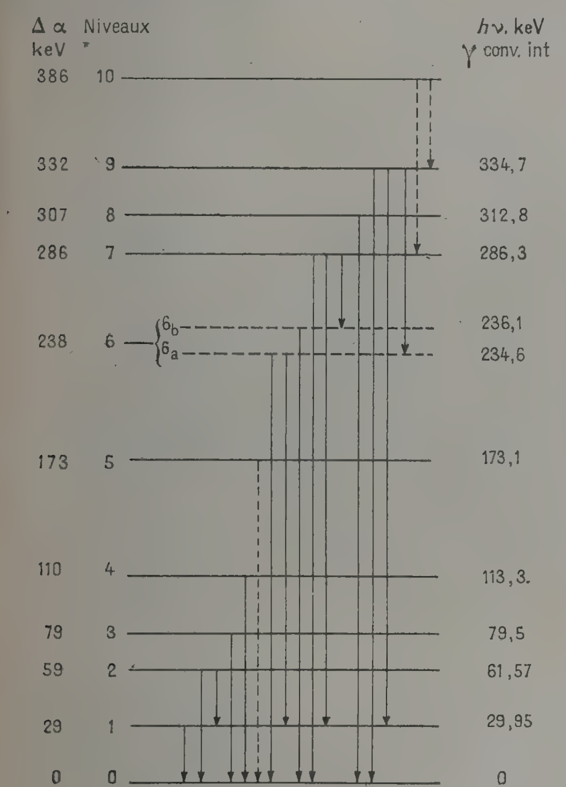


Fig. 4. — Schéma des niveaux de Ac X*.

3. **Coefficient de conversion interne du rayonnement γ de 50 keV.** — Dans la première partie de ce Mémoire nous avons utilisé les données de la structure fine des rayons α pour établir que la valeur expérimentale du rapport $\frac{\mathrm{Ne}\,L}{N\gamma}$ pour le rayonnement de 50 keV était compatible avec la valeur théorique qui serait de l'ordre de 0,6 (rayonnement E_1). Le contrôle de ce calcul nous était fourni par le rapport des intensités des raies HR 601,4 et HR 714,4 qui expérimentalement et théoriquement est égal à 1/3 environ. Il en résultait, indirectement, que l'intensité absolue de la raie HR 714,4 devait être très différente de celle antérieurement admise (4.10^{-4} électrons/désintégration). Pour vérifier ce résultat, nous avons essayé d'évaluer expérimentalement le nombre absolu d'électrons $\mathrm{Ne}\,L_{\mathrm{II}}$ (HR 714,4) à partir des intensités connues des raies A des spectres d'électrons de conversion des transmutations RTh→ThX et ThC→ThC''. Nous nous sommes efforcés, dans toutes les comparaisons d'intensités qu'implique cette méthode, de choisir les intensités des sources et les temps de pose, de manière à ne faire intervenir que des rapports voisins de l'unité entre les noircissements photographiques, afin d'éliminer les erreurs qu'introduirait le recours aux lois de noircissement.

D'une part, nous avons comparé les intensités de la source de RAc pur et la source étalon de RTh ou Th$B + C + \ldots$, en utilisant leur rayonnement α pour produire, dans les mêmes conditions géométriques, le noircissement direct d'un film. D'autre part, en utilisant le spectrographe magnétique, nous avons enregistré sur un même film la raie du RAc de HR 714,4 Oe/cm, la raie A du RTh (HR 893,3 Oe/cm) et la raie A du ThC (HR 533,66 Oe/cm); ainsi, l'énergie de la raie de HR 714,4 dont on veut évaluer l'intensité électronique est comprise entre celles des deux raies étalons.

Nous avons obtenu ainsi pour l'intensité électronique de la raie de HR 714,4 Oe/cm la valeur :

$$\mathrm{Ne}(\mathrm{HR}\,714,4) = 5.10^{-2} \text{ électrons/désintégration}$$

(ancienne valeur 4.10^{-4} électrons/désintégration). Étant donné la méthode simple et directe que nous avons employée pour la comparaison des intensités, nous ne croyons pas que notre mesure puisse être entachée d'une erreur supérieure à un facteur 4.

Comme le rapport expérimental des intensités des raies HR 601,4 (conversion en L_{I} du rayonnement γ de 50 keV) et HR 714,4 est de 1/3 (ancienne valeur 1/20), on obtient

$$\mathrm{Ne}(\mathrm{HR}\,601,4) = 1,6.10^{-2} \text{ électrons/désintégration}$$

(ancienne valeur 2.10^{-5} électrons/désintégration).

Pour le calcul du coefficient de conversion du rayonnement γ de 50 keV on avait admis que le nombre de photons de ce rayonnement par désintégration était

$$N_\gamma(50 \text{ keV}) = 3.10^{-2} \text{ photons/désintégration.}$$

Récemment, Hyde [12] a déterminé ce nombre en employant un spectromètre à scintillation et a obtenu la valeur

$$N_\gamma(50 \text{ keV}) = 15 \pm 5.10^{-2} \text{ photons/désintégration.}$$

L'appréciation de l'intensité de ce rayonnement dans les spectres de diffraction cristalline semble aussi indiquer que la valeur 3.10^{-2} est trop petite.

En admettant pour N_γ les valeurs limites de 3.10^{-2} et 15.10^{-2}, on obtient respectivement

$$\frac{\mathrm{Ne}\,L_{\mathrm{I}}}{N_\gamma} = \frac{1,6.10^{-2}}{3.10^{-2}} = 0,5 \text{ électrons } L_{\mathrm{I}}\text{/photon}$$

et

$$\frac{\mathrm{Ne}\,L_{\mathrm{I}}}{N_\gamma} = \frac{1,6.10^{-2}}{15.10^{-2}} = 0,1 \text{ électrons } L_{\mathrm{I}}\text{/photon,}$$

c'est-à-dire

$$0.1 < \frac{\mathrm{Ne}\,L_{\mathrm{I}}}{N_\gamma} \quad 0{,}5 \text{ électrons } L_{\mathrm{I}}/\text{photon}.$$

Enfin, si l'on tient compte du rapport expérimental des intensités des trois raies de conversion dans les niveaux L_{I}, L_{II} et L_{III} du rayonnement γ de 50 keV (*voir* 1re partie), on obtient pour le coefficient total de conversion L la valeur

$$0{,}4 < \frac{\mathrm{Ne}\,L}{\mathrm{V}_\gamma} < 2 \text{ électrons } L/\text{photon}.$$

Les tables de Rose et al. [14] donnent pour le coefficient total de conversion L d'un rayonnement γ de 50 keV dipôle électrique la valeur 0,6, tandis que les coefficients correspondant à un dipôle magnétique et à un quadrupôle électrique seraient respectivement 30 et 300. Comme nous observons trois raies de conversion en L ayant la même intensité, il ne s'agit pas d'un rayonnement pur $M1$ ou $E2$, mais peut-être d'un mélange $M1 + E2$. Cette hypothèse peut aussi être éliminée, car le coefficient de conversion serait dans ce cas compris entre 30 et 300 (environ 75).

Cette détermination expérimentale du coefficient de conversion du rayonnement γ de 50 keV confirme par conséquent, en employant des données tout à fait différentes, la conclusion établie dans la première partie de ce Mémoire; à savoir que le rayonnement γ de 50 keV doit être considéré comme un dipôle électrique.

4. **Conclusions.** — Les résultats obtenus ont été établis en utilisant les données anciennes de la structure fine α et de la spectrographie γ par diffraction, associées avec des mesures nouvelles précises des raies de conversion interne par spectrographie magnétique. La précision de ces mesures est due à l'emploi d'un spectrographe à grande dispersion et à aimant permanent ainsi qu'à la préparation, par des méthodes récemment mises au point, de sources très pures de RAc. Enfin, le développement récent des calculs théoriques des coefficients de conversion interne nous a amenés à faire des hypothèses que les mesures expérimentales nous ont permis de vérifier.

1° Un schéma cohérent des niveaux de AcX* a été établi qui est en bon accord avec les résultats des différentes méthodes spectrographiques confrontées. Ce schéma présente cependant une anomalie constituée par un niveau double. Nous avons été conduits à cette interprétation par des considérations d'intensités qui s'opposent à rattacher une transition γ intense à une raie de structure fine α faible.

2° La nature et la polarité des rayonnements γ ont pu être déterminées.

3° Le coefficient de conversion interne du rayonnement γ de 50 keV a été estimé par deux méthodes basées sur des données expérimentales indépendantes. Les deux résultats sont concordants et voisins de la valeur théorique attribuable à un rayonnement $E1$.

Manuscrit reçu le 13 janvier 1955.

ERRATUM.

Première partie, p. 45, 2e colonne, 16e ligne, *lire* : (L_{II} dans l'hypothèse...).

BIBLIOGRAPHIE (*suite*).

[12] Hyde E. K. — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 1221.
[13] Milsted J., Rosenblum S. et Valadares M. — *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **239**, 259 et 700.
[14] Rose M. E. — Communication privée.

ERRATA.

Article *Théorie de la décharge dans les gaz aux basses pressions. Calcul de la fonction de distribution des électrons*, par J. Salmon.
(*J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 210.)

Page 211, équation (7), *au lieu de* $\ldots + \frac{\mathbf{F}_{ex}}{m}\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial c} \quad \frac{\partial_c f}{\partial t} + \ldots$; *lire* $\ldots + \frac{\mathbf{F}_{ex}}{m}\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial c} = \frac{\partial_c f}{\partial t} + \ldots$

» 3e ligne après l'équation (7), *au lieu de* chocs électriques, *lire* chocs élastiques.

Page 217, 4e ligne, *au lieu de* d'après (38), *lire* d'après (38), proportionnelle à $f_0 + \psi_0 \cos \alpha$.

» équation (52), *supprimer le facteur* $\frac{1}{2}$.

» équation (61), *au lieu de* $a^2 E^2$, *lire* $e^2 E^2$.

Lettre sur l'*Étude théorique du fonctionnement du dernier étage d'un photomultiplicateur*, par P. Leuba.
(*J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 161.)

Page 161, 2e colonne, 35e ligne, *au lieu de* 2.10^{-9} µs, *lire* 2.10^{-9} s.

SUR LES NIVEAUX EXCITÉS DE Li^7 ET Be^8 MIS EN ÉVIDENCE DANS LA DÉSINTÉGRATION DE Be^9 PAR LES DEUTÉRONS DE FAIBLES ÉNERGIES

Par P. CÜER et J. J. JUNG,

Laboratoire de Physique corpusculaire,
Institut de Physique, Strasbourg.

Sommaire. — L'étude des produits des réactions de compétition :



$$Be^9(d,\,\alpha)^*Li^7 \rightarrow \alpha + t \qquad (I)$$

et



$$Be^9(d,\,t)\,Be^8(^*Be^8) \qquad (II)$$

pour $Ed = 1{,}25$ MeV permet de définir les premiers niveaux excités de Li^7 et Be^8.

La méthode photographique, après triage magnétique des particules émises, a été utilisée. Dans (I), la fin d'un continuum de tritons indique nettement une contribution importante du niveau de 4,6 MeV pour Li^7 et les tritons résiduels proviennent vraisemblablement du niveau à $\sim$ 6,7 MeV. Le niveau de 5,5 MeV proposé par Stoll n'a pas été détecté.

Avec (II) pour Be^8, seul le niveau classique de 2,8 MeV a été observé de 0 à 3 MeV, en accord avec les résultats des auteurs utilisant B^{10} $(d,\,\alpha)^*Be^8$.

Dans nos travaux antérieurs [1], [2] sur la désintégration du béryllium par les deutérons, nous avons mis en évidence un continuum de tritons d'énergie inférieure à l'énergie des tritons de la réaction Be^9 $(d,\,t)$ Be^8. Nous avons démontré que ce groupe de tritons correspondait au processus de désintégration suivant :



$$Be^9 + H^2 \rightarrow {}^*Li^7 + He^4,$$
$$^*Li^7 \longrightarrow He^4 + H^3,$$

Ce continuum, trouvé par d'autres auteurs, mais non analysé en détail, avait été globalement interprété jusqu'alors à tort par la réaction simultanée : Be^9 $(d,\,t)$ $2\,\alpha$.

Li^7 est dans son niveau d'énergie à 4,60 MeV, l'énergie maximum des tritons du continuum correspond très exactement à cette valeur. Le niveau de 4,60 MeV avait été découvert par Gove et Harvey [3] dans l'étude du scattering Li^7 $(p,\,p')$ Li^7, Li^7 $(d,\,d')$ Li^7 et confirmé par Franzen et Likely [4]. Gove [5] a signalé également l'absence de raie γ correspondant à ce niveau, ce qui est en accord avec notre interprétation. Gelinas et Hanna [6] ont repris en détail nos travaux et confirmé entièrement notre interprétation sur la désintégration de Li^7 excité à 4,60 MeV en un triton et une α.

Très récemment, Stoll [7] a retrouvé ce mode de décomposition de Li^7 à l'aide de la réaction Li^7 $(\gamma,\,\alpha)H^3$ sans paraître toutefois connaître l'existence de [1], [2] et [6]. Cet auteur signale également des niveaux d'énergie à 5,5 et 6,8 MeV, ce dernier niveau correspondant sans doute au niveau de 6,65 MeV mis en évidence par Franzen et Likely. Li^7 excité dans un de ces niveaux se désintégrerait également selon son processus préférentiel : une α et un triton. Dans la désintégration du béryllium, nous devrions, par conséquent, obtenir un continuum de tritons pour chacun de ces niveaux, l'énergie maximum de tritons étant une fonction simplement calculable de la valeur de l'excitation.

Dans nos histogrammes relatifs aux travaux [1] et [2], il subsiste effectivement quelques tritons dont l'énergie est comprise entre la limite supérieure de notre continuum et le groupe monocinétique de tritons de la réaction Be^9 $(d,\,t)$ Be^8.

Ces histogrammes étaient obtenus en observant à un angle de 90° les tritons émis dans la désintégration du béryllium par des deutérons de 1 MeV [1] et de 1,3 MeV [2]. Pour augmenter autant que possible l'écart entre les groupes, nous avons recommencé avec soin l'expérience à un angle d'observation de 30° par rapport à la direction des deutérons incidents, et une énergie de 1,25 MeV.

Les deutérons accélérés à 1,25 MeV par le générateur de l'Institut de Recherches nucléaires de Strasbourg sont analysés et déviés à 30°. Ils désintègrent une cible très mince de Be^9 ($\sim 0{,}5\,\mu$) évaporée sur une feuille mince de formvar. Les tritons émis à 30° dans la désintégration sont séparés des autres particules à l'aide d'un champ magnétique de 7 200 gauss et enregistrés dans des émulsions nucléaires Ilford E_1, leur énergie est déduite de leur parcours dans l'émulsion et de la courbe parcours-énergie pour les protons [8] à l'aide de la relation

$$E_t(R_t) = \frac{M_t}{M_p}\,E_p\left(R_t\,\frac{M_p}{M_t}\right).$$

Les mesures ont été effectuées par deux mesureurs sur leurs microscopes « Stiassnie » de grossissements différents, 7 000 traces ont été utilisées à cet angle. Les critères statistiques sont ceux rappelés brièvement dans [11]. Il semble, à cet égard, que le niveau

de 5,5 MeV trouvé par Stoll ([7], p. 401), ne comporte qu'une seule division sur son histogramme et qu'il ne soit pas tenu compte dans la fluctuation statistique de l'erreur absolue provenant de O^{16}, ce qui rend sa présence un peu aléatoire.

Il est à remarquer dans la littérature afférente à la méthode photographique proposant l'existence de « groupes » que, souvent, le critère statistique essentiel exigé par la dispersion photographique longitudinale intrinsèque n'est pas rempli (un groupe doit être formé par l'ensemble des traces relatives à plusieurs divisions consécutives; une division $\leq \frac{\sigma}{4}$ où σ est la variance).

Les résultats des mesures sont reportés dans la figure 1. Ceux des autres angles sont identiques

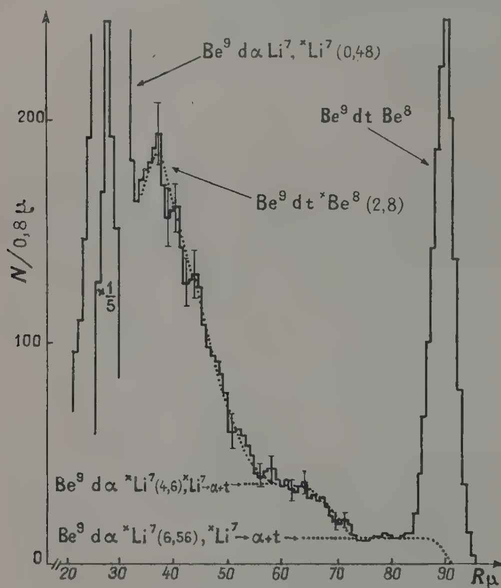


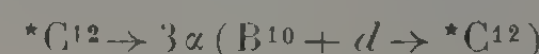
Fig. 1. — Partie du spectre de tritons et particules α émis à 30° dans la désintégration du béryllium par des deutérons de 1,25 MeV.

mais moins étalés. Nous avons obtenu le groupe de tritons très bien défini ($\sigma \sim 80$ keV) de la réaction Be^9 (*d, t*) Be^8, le continuum de tritons correspondant au niveau de 4,60 MeV de Li^7 et le groupe correspondant au niveau large de Be^8 à 2,8 MeV. La définition statistique de ce premier groupe de tritons est de l'ordre de grandeur expérimental et théorique de ce qu'on peut actuellement obtenir avec les mesures de parcours dans l'état actuel des émulsions nucléaires. Au delà du continuum, il existe un second groupe continu de tritons beaucoup moins important qui s'étend de façon uniforme jusqu'au groupe monocinétique. Dans le tableau I, nous avons représenté les limites des groupes de tritons correspondant aux niveaux excités de Li^7 de 4,60 MeV, de 6,56 et du niveau proposé par Stoll à 5,5 MeV.

	$Be^9(d, \alpha_1)^*Li^7\ ^*Li^7 \to \alpha_2 + t$.			$Be^9(d, t)\,Be^8$.	
$E_{ex}\,Li^7$.	4,60 MeV	5,5 MeV	6,56 MeV		
$E_{\alpha 1}$....	3,04	2,4	1,55	E_t..	5,00 MeV
E_t max.	4,16	4,6	4,93	R_t..	89 μ
R_t max.	67 μ	78 μ	88 μ		

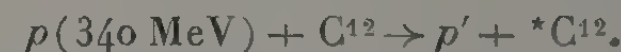
La limite du continuum de tritons correspondant au niveau de 5,5 MeV. devrait être nettement visible si ce niveau existait avec une probabilité semblable à celle de la réaction de Stoll. Par contre, si les tritons intermédiaires proviennent du niveau de 6,56 MeV, ce qui semble plausible, sa limite supérieure se trouverait au voisinage du groupe monocinétique et ne peut donc être mise en évidence. Une autre hypothèse consisterait à attribuer ce groupe à un processus de désintégration immédiate du noyau composé $^*B^{11}$ en trois particules, deux α et un triton, la limite supérieure du continuum de tritons dans un tel processus, déjà proposé par Inglis [9] pour l'ensemble du continuum serait également voisin de l'énergie du groupe monocinétique.

Nous pensons cette dernière éventualité tout à fait improbable car d'après nos réactions sur des cas de « tripartition » plus favorables *a priori* tels



$$^*C^{12} \to 3\alpha\,(B^{10} + d \to {}^*C^{12})$$

et



$$p(340\ \text{MeV}) + C^{12} \to p' + {}^*C^{12}.$$

Nous avons toujours obtenu la certitude de passer par des états excités de Be^8 [10], [11], [12].

Pour une énergie incidente de 1,25 MeV, la réaction Be^9 (*d, t*) Be^8 nous permet d'étudier les niveaux de Be^8 jusqu'à une énergie de 3 MeV. Au delà de cette valeur, les tritons se confondent avec les particules α des réactions Be^9 (*d*, α) Li^7 et $^*Li^7$. Il se trouve que le rayon de courbure dans le champ magnétique est identique pour α et tritons dans ce domaine d'énergie alors que leur parcours dans l'émulsion est très voisin. La séparation de ces deux types de particules devient par suite très délicate. En outre, la diminution des parcours de ces groupes assez larges (pour $R < 20\ \mu$) rend toute discrimination très aléatoire. Pour $Ed = 1$ MeV à 90°, par exemple [2], nous avons eu recours à des émulsions D_1 qui permettent une discrimination longitudinale convenable basée sur la densité de grains des traces de chaque particule.

Dans le domaine d'excitation de 0 à 3 MeV, Erdos, Scherrer et Stoll [13] ont signalé un niveau d'excitation de Be^8 à 2,2 MeV en étudiant la photodésintégration de B^{11}. Le niveau a également été trouvé dans les réactions Li^7 (*d, n*) Be^8 [14], [15]. Malgré une bonne résolution statistique et un étalement des parcours favorables à cet angle, nous n'avons obtenu aucune indication pour des niveaux

autres que le niveau large de Be^8 à 2,8 MeV ± 0,1 dont la largeur (à mi-hauteur) est de 0,8 MeV comme habituellement. Ce résultat est en accord avec la majorité des expériences précises à particules chargées B^{11} (p, α) Be^8 [16] et B^{10} (d, α) Be^8 [10], [11].

Manuscrit reçu le 3 janvier 1955.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Cüer P., Magnac-Valette D., Jung J. J. et Gorodetzky S. — *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 41 S.

[2] Cüer P. et Jung J. J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 204; *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 1151.

[3] Gove H. E. et Harvey J. A. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 658.

[4] Franzen W. et Likely J. G. — *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 667.

[5] Gove H. E. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 1059.

[6] Gelinas R. W. et Hanna S. S. — *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 483.

[7] Stoll P. — *Helv. Phys. Acta*, 1954, **27**, 395.

[8] Cüer P. et Jung J. J. — *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 52 S; *Sc. Ind. Phot.*, 1951, **22**, 401.

[9] Inglis D. R. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 104.

[10] Cüer P. et Jung J. J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 2401.

[11] Cüer P., Jung J. J. et Bilwes R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 1405.

[12] Cüer P., Samman A. et Combe J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **240**, 1527.

[13] Erdos P., Scherrer P. et Stoll P. — *Helv. Phys. Acta*, 1953, **26**, 207.

[14] Trumpy B., Grotdal T. et Graue A. — *Nature*, 1952, **170**, 1118.

[15] Catala J., Aquilar J. et Busquets F. — *Anales de Fis. y Quim.*, 1953, **59**, 131.

[16] Malm R. et Inglis D. R. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 1326.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 16, MAI 1955, PAGE 387.

ÉTUDE DE LA SEMI-CONDUCTIVITÉ DE L'OXYDE CUIVREUX D'APRÈS SON COMPORTEMENT MAGNÉTIQUE ENTRE 80 ET 1 000° K

Par N. PERAKIS et Mlle A. SERRES,

Laboratoire Pierre Weiss, Institut de Physique, Strasbourg.

Sommaire. — Libre d'impuretés ferromagnétiques et de CuO, l'oxyde cuivreux utilisé contenait un excès d'oxygène de 0,9 pour 100 environ, exprimé en vacances cuivre, $\boxed{Cu^+}$, dans la formule $Cu_{11}\boxed{Cu^+}O_6$. Cet édifice lacunaire est un semi-conducteur du type p, la vacance Cu^+ et la vacance d'électron (trou positif), que nous avons située dans la bande $3d$ du cuivre, figurant respectivement l'impureté et l'élément conducteur.

Étudié entre 80 et 1000° K, l'oxyde possède un paramagnétisme variable, χ_i, auquel se superpose un faible diamagnétisme, ou paramagnétisme constant χ_r, dû au reste de la molécule. χ_r change de valeur et de signe d'une expérience à l'autre, avec le contenu en vacances gelées du reste de la molécule. Au-dessus de 360° K, le paramagnétisme variable est exprimé par la relation de Curie $10^{-4}\chi_i T = 1{,}06(\pm 0{,}04)$, la constante $1{,}06 . 10^{-4}$ mesurant le paramagnétisme de Curie d'un gramme d'oxyde. Excluant toute liaison antiferromagnétique, possible entre ions Cu^{++}, cette relation de Curie semble montrer que, dans le domaine d'impureté, il y a deux porteurs de moment, les ions Cu^{++} et $\boxed{Cu^+}^-$, en nombre égal, pour un porteur de charge, la vacance d'électron. Toutefois, le porteur Cu^{++}, directement lié au trou, est d'origine stoechiométrique. Admettant la validité de la loi de Curie entre 80 et 1000° K, nous avons calculé dans tout cet intervalle de température, à partir de $1/2\chi_i T$, le nombre de trous par centimètre cube. Ce nombre, croissant depuis 80° K, ne varie plus au-dessus de $\Theta \simeq 360$°K, sa valeur maximum, $5{,}1 . 10^{20}$, correspondant à 1/9 de l'excès d'oxygène incorporé. Θ apparaît comme la température à laquelle il faut élever le cristal pour le saturer en centres d'impureté. Il semble que la recombinaison de trous et d'électrons ait lieu à la surface (qui change de couleur) de la masse d'oxyde.

Introduction. — 1. Le comportement magnétique de l'oxyde cuivreux pur, Cu_2O. — Si l'on connaît bien les propriétés électriques de l'oxyde cuivreux, qui sont celles d'un semi-conducteur, on est moins bien renseigné sur son comportement magnétique. L'essentiel de ce qu'on en sait peut être exprimé par les quatre nombres que voici : $0{,}3 . 10^{-6}$ (Meyer [1]), $-0{,}18 . 10^{-6}$ (Löw [2]), $0{,}10 . 10^{-6}$ (Sugden [3]) et $-0{,}2 . 10^{-6}$ (Hommel [4]), dont chacun représente la susceptibilité spécifique à

la température ordinaire d'un échantillon d'oxyde cuivreux supposé de formule Cu_2O, en fait, de pureté et de composition stœchiométrique non déterminées. Il convient toutefois d'ajouter que Hommel avait reconnu, à la faveur d'une étude cryomagnétique sommaire de son oxyde, que le diamagnétisme de celui-ci diminuait avec la température et que l'élément responsable de cette variation n'était ni une impureté ferromagnétique, ni du CuO, tout au moins dans les limites de sensibilité des diagrammes Debye-Scherrer (1,5 pour 100 de CuO). Il mettait ainsi en évidence un paramagnétisme induit par semi-conductivité, observé depuis dans d'autres substances [5]. Il est probable qu'aucune des susceptibilités ci-dessus n'est indépendante de la température.

La susceptibilité de l'oxyde cuivreux stoechiométrique, Cu_2O, doit être faible; on ne peut cependant se prononcer d'avance sur son signe, car, si l'ion O^{--} y est diamagnétique ($\chi_A = -4,6.10^{-6}$, Pascal), il n'est pas exclu que l'ion Cu^+ ($3d^{10}$) ait le faible paramagnétisme indépendant de la température qu'on prête aux ions du type gaz rare. Toutefois, ce paramagnétisme constant, du même ordre de grandeur que le diamagnétisme, est dans beaucoup de cas douteux, parce que déduit de mesures effectuées à une seule température sur des composés de pureté et de composition non précisées.

Selon deux mesures de Sugden [3], l'ion Cu^+ aurait pour susceptibilité atomique dans CuCl et CuBr respectivement $+15,4.10^{-6}$ et $-1,4.10^{-6}$. Il en résulterait pour le coefficient d'aimantation, *indépendant de la température*, de l'oxyde cuivreux pur, Cu_2O, les valeurs $+0,11.10^{-6}$ et $-0,04.10^{-6}$.

Ce qui suit contient les résultats d'une étude thermomagnétique détaillée d'un oxyde cuivreux non stoechiométrique magnétiquement pur.

Caractéristiques de l'oxyde cuivreux mis en expérience. — 2. Degré de pureté chimique. — Les microcristaux, brun foncé, d'oxyde cuivreux utilisés ont été préparés et analysés à Londres par Johnson Matthey et Cie (laboratory n° 6610).

Dans le rapport d'analyse spectrographique de l'échantillon figurent des raies des éléments Si, Mg, Ca et Na; y figurent également les raies λ 3 021,073 et λ 3 020,660 du fer et la raie λ 3 050,819 du nickel. Ces trois raies étaient à peine visibles dans le spectre de l'oxyde, dont le coefficient d'aimantation était *indépendant* du champ magnétique, à la précision des mesures près.

3. Degré d'impureté stœchiométrique. — Le contenu d'oxygène de l'échantillon était 12,05 pour 100, le contenu théorique, relatif à Cu_2O, étant 11,18 pour 100. La différence, 0,87, représente un excès d'oxygène de 0,09 atome par deux atomes de cuivre. Toutefois, l'atome d'oxygène serait trop volumineux pour s'intercaler dans le réseau de la cuprite, de sorte que l'excès d'oxygène devrait s'y manifester par un déficit stoechiométrique de métal, c'est-à-dire par un nombre déterminé de vacances d'ions Cu^+. Dans cette hypothèse, l'oxyde cuivreux défini par le contenu d'oxygène 12,05 pour 100 sera représenté, aux erreurs d'analyse près, par la formule



où $\boxed{Cu^+}$ figure la vacance d'ion Cu^+, qui doit être considérée comme une formule de travail.

4. Centre d'impureté et processus semi-conducteur. — On se rend compte que dans cet édifice moléculaire incomplet il y a un excès de charges négatives, témoignant de la valence oxygène libérée par la vacance Cu^+, qui se comporte comme un atome d'impureté « accepteur ». Elle fixe, en effet, l'électron qu'il faut enlever à un ion Cu^+ ou O^{--} pour compenser l'excès de charge négative, le centre d'impureté ainsi formé étant du type F. Dans un cristal où toutes les valences sont satisfaites il y aura autant de centres d'impureté que d'ions Cu^+ ou O^{--} ayant un électron en moins, Cu^{++} ou O^-; il y aura un nombre égal de vacances d'électrons, ou trous positifs, dans la bande complète correspondante, celle de l'ion Cu^+ probablement. Il semble, en effet, que dans la cuprite la bande $3d$ du cuivre soit plus élevée que la bande $2p$ de l'oxygène [6].

Les trous positifs se déplaceront librement dans la bande de valence, rendant ainsi l'oxyde conducteur, quand la température sera suffisamment élevée pour les soustraire à l'attraction électrostatique des vacances d'ions positifs. On reconnaît là le processus semi-conducteur du type p, la vacance d'ion Cu^+ et la vacance d'électron figurant respectivement l'impureté et l'élément conducteur.

5. Paramagnétisme dans le domaine d'impureté. — En situant le trou dans la bande de valence de l'ion Cu^+, tout se passerait comme si un ion Cu^{++}, à un électron extérieur, se substituait dans le réseau à un ion Cu^+, à deux électrons extérieurs, laissant, à la place du second électron, un trou qui se propagerait à travers le cristal. Ce processus semi-conducteur mettant en jeu autant d'ions Cu^+ que de vacances Cu^+ pourrait être représenté par la figure 1 où $\boxed{-e}$ est le trou positif libéré dans la bande de valence de l'ion Cu^+, et $-e$ la charge immobilisée par la vacance d'ion Cu^+, l'élément (I) figurant dans l'oxyde non conducteur, l'élément (II) dans l'oxyde conducteur.

L'ion divalent Cu^{++} est paramagnétique. *Supposé entièrement libre* — supposition qui n'est pas sans soulever des objections, mais que les résultats semblent justifier — l'ion Cu^{++} a le moment 1,73 d'un spin à un électron, qui est aussi le moment de l'ion

monovalent $\boxed{Cu^+}^-$, formé par la vacance cuivre et l'électron détaché de la bande de valence de l'ion Cu^+. Tout se passerait comme si la vacance d'ion Cu^+ était une configuration électronique du type gaz rare à couche magnétique *vide*, alors que l'ion Cu^+ ($3d^{10}$) est une configuration du même type, mais à couche magnétique *saturée*. De telles configurations ne sont pas magnétiques (moment nul), encore que leur susceptibilité puisse être différente de zéro : positive ou négative, mais très faible et indépendante de la température. Ainsi donc, dans la transformation de semi-conductivité représentée par la figure 1 l'élément non conducteur est non magnétique, alors que l'élément conducteur est paramagnétique, avec un moment $2 \times 1{,}73\ \mu_B$ — dans l'hypothèse formulée ci-dessus — somme des moments de deux configurations à un électron non compensé.

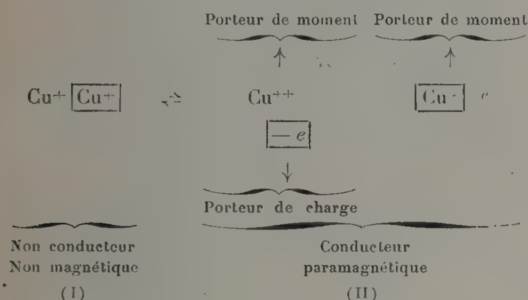


Fig. 1.

Cette somme mesure le *paramagnétisme par impureté* de l'oxyde semi-conducteur, qui contiendrait ainsi *deux* porteurs de moment, les ions Cu^{++} et $\boxed{Cu^+}^-$ pour *un* porteur de charge, la vacance d'électron.

En fait, seul le porteur Cu^{++} est directement lié à la vacance d'électron; il est seul à se manifester lorsqu'à température suffisamment élevée l'électron peut, évitant le piège formé par l'impureté, passer directement de la bande de valence dans la bande de conductibilité. Néanmoins, pour être d'origine stoechiométrique, le paramagnétisme *par vacance d'électron* de l'ion divalent n'en fait pas moins partie intégrante du paramagnétisme par impureté de l'oxyde, tout comme le paramagnétisme *par électron* du centre monovalent. Toutefois, ce dernier disparaissant dans le domaine de pureté, son paramagnétisme est par excellence le paramagnétisme par impureté de l'oxyde.

L'impureté qui rend Cu_2O indéfiniment conducteur en fait en même temps un *paramagnétique indéfiniment permanent*, théoriquement jusque dans le voisinage du zéro absolu.

6. Reste de la molécule, vacances « gelées ». — Ainsi que Mott et Gurney [6] le font remarquer, par suite des imperfections Schottky du réseau — vacances créées dans un cristal, de composition stoechiométrique ou non, en équilibre thermodynamique — le nombre de vacances d'ions Cu^+ dans le cristal réel est supérieur au nombre calculé d'après le contenu d'oxygène de l'oxyde. La différence représente le *résidu* à la température ambiante des vacances Cu^+ Schottky créées à la température de préparation de l'oxyde. Ces vacances cuivre « gelées » sont accompagnées de vacances oxygène également gelées, puisque les défauts Schottky doivent laisser le cristal électriquement neutre, tout en augmentant son volume (1).

Le nombre de vacances gelées dépend de la vitesse de refroidissement depuis la température, assez élevée, à laquelle l'oxyde a été préparé ou porté ultérieurement. La vitesse de refroidissement étant plus ou moins uniforme suivant la masse de l'oxyde et le volume qu'elle occupe, la densité des vacances gelées peut varier sensiblement dans une même préparation.

En rendant le cristal réel plus lacunaire, mais non moins stoechiométrique que ne l'indique son degré d'impureté, inchangé, le résidu de vacances Schottky, vacances cuivre en surnombre et vacances oxygène, n'affecte que le « reste de la molécule », défini *comme la fraction de la molécule d'oxyde qui n'intervient pas directement dans le processus de semi-conductivité représenté par le schéma de la figure* 1. Les fluctuations de composition du reste de la molécule devraient modifier sa susceptibilité, dans la mesure où les susceptibilités composantes diffèrent les unes des autres. Toutefois, positive ou négative, la susceptibilité du reste de la molécule, composé d'ions Cu^+ et O^{--} et de leurs vacances, devrait être indépendante de la température.

Étude thermomagnétique de l'oxyde cuivreux. — 7. Détails techniques. — L'intervalle de température exploré était : 80-1000° K. Entre les points fixes — 192, — 79 et — 23,6° C, toute une gamme de températures a été réalisée *par ordre croissant* et avec la précision du degré, au moyen d'un bain d'alcool refroidi dans l'azote liquide.

La substance était scellée sous vide dans une ampoule de quartz dont on avait fait l'étude thermomagnétique. Les susceptibilités étaient mesurées au moyen du pendule de translation, les températures à l'aide de couples étalonnés magnétiquement.

Trois ampoules ont été étudiées, correspondant aux expériences I, II et III du tableau et des graphiques qui s'y rapportent. Les masses d'oxyde mises en expérience provenaient de deux lots différents de l'échantillon défini dans les paragraphes 2 et 3, respectivement de 2 g (expériences I et III)

(1) Les ions Cu^+ et O^{--} enlevés de la masse du cristal sont placés sur la surface, où ils forment de nouvelles couches normalement constituées.

et de 50 g (expérience II). Dans l'une des ampoules (expérience III), l'oxyde cuivreux était en contact avec du CuO *magnétiquement* pur [2], dont on avait préalablement étudié le comportement thermomagnétique entre 86 et 1185° K (inédit). On calculait le coefficient d'aimantation, χ, de l'oxyde cuivreux au moyen de la relation

$$\chi_{s_m} = \chi' m + \chi(m - 1),$$

où χ_{s_m} est le coefficient d'aimantation mesuré de la « somme » et χ' celui de CuO.

TABLEAU.

Date.	Température (°C).	$\frac{1}{T}$ (°K).	$\chi.10^6$.	$\chi_p.10^6$.	$\chi_i.10^6$.
Expérience I, *masse d'oxyde* 0,7178 g.					
8.1.1954...	14,8	0,00347	0,315		0,307
	−192	0,01234	0,388		0,380
9.1.1954...	12,2	0,00350	0,310		0,302
	− 23,6	0,00401	0,338		0,330
	19,2	0,00342	0,313		0,305
13.1.1954...	−167	0,00943	0,445		0,437
	−163	0,00909	0,450		0,442
	−154	0,00840	0,449		0,441
	−144	0,00775	0,432		0,424
	−136	0,00730	0,426		0,418
	−131	0,00704	0,422		0,414
	−126	0,00680	0,418		0,410
	−122	0,00662	0,411		0,403
	−105	0,00595	0,403	0,008	0,395
	− 89	0,00544	0,378		0,370
	− 65	0,00481	0,369		0,361
	− 59	0,00467	0,369		0,361
14.1.1954...	− 79	0,00516	0,369		0,361
19.1.1954...	17,3	0,00344	0,322		0,314
	48,2	0,00311	0,297		0,289
	95,6	0,00271	0,306		0,298
	203	0,00210	0,223		0,215
	328	0,00166	0,174		0,166
	450	0,00138	0,158		0,150
	532	0,00124	0,140		0,132
	608	0,00114	0,130		0,122
	675	0,00106	0,120		0,112
	736	0,00099	0,115		0,107
	809	0,00092	0,09		-
20.1.1954...	23,5	0,00337	0,174		-
23.3.1954...	11,5	0,00351	0,246		-
	833	0,00090	0,10		-
	19,0	0,00342	0,155		-
Expérience II, *masse d'oxyde* 1,2490 g.					
6.4.1954...	12,4	0,00350	0,243		0,327
	103	0,00266	0,185		0,269
	287	0,00179	0,105	−0,084	0,189
	474	0,00134	0,053		0,137
	677	0,00105	0,026		0,110
	738	0,00099	0,021		0,105
7.4.1954...	285,0	0,00351	0,105		-
Expérience III, *masse d'oxyde* 0,5481 g.					
	10,8	0,00352	0,398		0,354
1.2.1954...	− 21,6	0,00398	0,415		0,371
	− 41	0,00431	0,444		0,400
	− 94	0,00559	0,515		0,471
	−101	0,00581	0,532		0,488
	−107	0,00602	0,537		0,493
	−122	0,00662	0,556		0,512
	−140	0,00752	0,538		0,494
	−146	0,00787	0,541		0,497
	−155	0,00848	0,530		0,486
	−157	0,00862	0,545		0,501
	−159	0,00877	0,515		0,471
	−187	0,01163	0,455		0,411
	−189	0,01190	0,451		0,407
1.5.1954...	12,3	0,00350	0,380		0,336
	53,5	0,00306	0,348	0,044	0,304
	62,1	0,00298	0,342		0,298
	76,2	0,00286	0,350		0,306
	107	0,00263	0,329		0,285
	101	0,00267	0,331		0,287
3.5.1954...	134	0,00246	0,312		0,268
	178	0,00222	0,282		0,238
	199	0,00211	0,276		0,232
	231	0,00198	0,252		0,208
	280	0,00181	0,240		0,196
	332	0,00165	0,212		0,168
	401	0,00148	0,201		0,157
	428	0,00143	0,196		0,152
	450	0,00138	0,191		0,147
	607	0,00114	0,182		0,138
	697	0,00103	0,194		0,150
4.5.1954...	290	0,00345	0,210		-

Le tableau indique le sens de variation de la température dans les trois expériences, réalisées pratiquement par *températures croissantes*. En fait, les refroidissements successifs que l'oxyde de la première ampoule avait subis, avant d'être chauffé, n'avaient eu aucune influence sur son comportement magnétique ultérieur, à la précision des mesures près : après retour à la température ambiante, l'oxyde avait chaque fois repris son coefficient d'aimantation initial

$$10^6.\chi^{15^\circ C} = 0,313 (\pm 0,003).$$

8. SUSCEPTIBILITÉ DU RESTE DE LA MOLÉCULE, RECOMBINAISON DE TROUS ET D'ÉLECTRONS. — Le tableau montre, comme on pouvait s'y attendre, que l'oxyde cuivreux défini précédemment possède un paramagnétisme dépendant de la température.

[2] Dans le rapport d'analyse spectrographique de l'échantillon ne figuraient que des raies des éléments Si, Pb, Bi, Na, Ca et Mg.

Le graphique de la figure 2 traduit cette dépendance dans le plan $\left(\chi, \frac{1}{T}\right)$, χ étant la susceptibilité spécifique mesurée et T la température absolue. Entre 90 et 730° C, les trois courbes du graphique, correspondant aux trois expériences du tableau, sont très sensiblement rectilignes et parallèles.

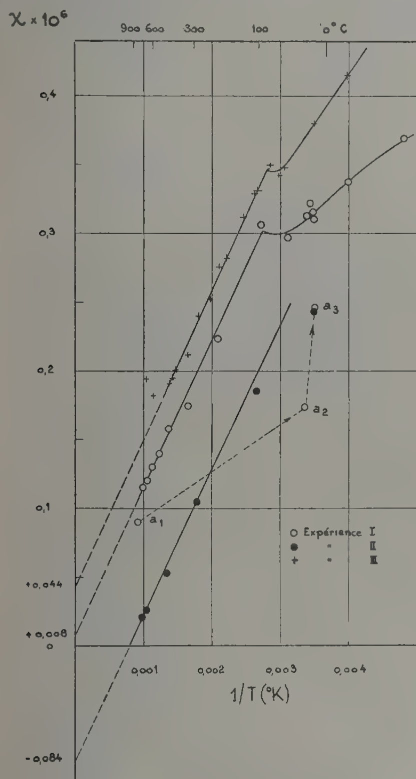


Fig. 2. — Variation thermique du coefficient d'aimantation mesuré.

Pour $\frac{1}{T} = 0$, on a $\chi = \chi_r$, avec les valeurs $0{,}008 . 10^{-6}$, $-0{,}084 . 10^{-6}$ et $0{,}044 . 10^{-6}$, respectivement pour les expériences I, II et III. χ_r est la susceptibilité indépendante de la température du reste de la molécule, dont il faut corriger la susceptibilité mesurée, χ, pour avoir la susceptibilité par semi-conductivité, χ_i. Le comportement magnétique des ions Cu^{+} et O^{--} étant le même dans les trois masses d'oxyde mises en expérience, les trois valeurs trouvées pour χ_r devraient correspondre à trois différentes densités en vacances gelées du reste de la molécule.

Lorsqu'on le laisse refroidir depuis une température suffisamment élevée, voisine de 700° C, l'oxyde ne reprend pas son état initial : son coefficient d'aimantation a considérablement baissé et sa couleur a viré du brun foncé au rouge vif, celle des couches externes, comme on le verra plus loin. La baisse de susceptibilité, sensiblement la même dans les trois expériences, est de $0{,}15 . 10^{-6}$. Toutefois, ces changements de susceptibilité et de couleur semblent traduire une transformation réversible, si l'on en juge d'après le cycle thermomagnétique ci-dessous, dont les éléments sont empruntés à l'expérience I (tableau) et que la ligne $a_1a_2a_3$ représente dans le plan de la figure 2.

Date......	19.1.54.	19.1.54.	20.1.54.	23.3.54.
t (C°)..........	17,2 →	809 →	23,5 →	11,5
$\chi . 10^6$..........	0,322 →	0,09 →	0,174 →	0,246
Couleur........	Brun foncé	?	Rouge vif	Brun foncé

La réaction est réversible, mais partiellement, puisque deux mois après le retour de l'ampoule à la température ambiante le cycle est resté ouvert : si l'oxyde est rétabli dans sa couleur, il n'a recouvré que la moitié de son paramagnétisme dissipé par chauffage à haute température, *dans le vide*.

Hommel [4] avait déjà remarqué que le paramagnétisme de l'oxyde cuivreux augmentait ou diminuait, suivant que l'oxyde était chauffé dans une atmosphère d'oxygène ou dans le vide. L'oxyde étudié ici ayant été préparé à haute température, *sous pression d'oxygène*, tout se passe comme si les effets observés à haute température, *dans le vide*, étaient dus à une élimination d'oxygène interstitiel ou plutôt, dans le langage du schéma de la figure 1, à une élimination de porteurs de moment, Cu^{++} et centres F, par *recombinaison de trous et d'électrons*. Devenu plus « pur », le cristal est moins paramagnétique et son appauvrissement en centres F, dont l'effet obscurcissant est connu, a ravivé sa couleur.

L'expérience II, interrompue un jour après le retour du système à la température ambiante, a montré que la couleur rouge vif observée était due en grande partie à un effet de surface, la masse de la substance n'ayant pas changé sensiblement de couleur. Il semble donc que la recombinaison de trous et d'électrons ait lieu à la surface de l'oxyde principalement. C'est la conclusion à laquelle Haynes et Shockley sont arrivés à propos du germanium, à l'état de cristal unique [7].

Dans l'ampoule I, ouverte deux mois après son retour à la température ambiante, l'oxyde avait repris sa couleur, avec une susceptibilité $0{,}246 . 10^{-6}$, sensiblement inférieure à sa suceptibilité initiale $0{,}322 . 10^{-6}$. On constate que la valeur $0{,}246 . 10^{-6}$ se confond avec la susceptibilité à la température ordinaire, $0{,}243 . 10^{-6}$, de l'oxyde « vierge » dans l'ampoule II. On pourrait supposer que la susceptibilité $0{,}246 . 10^{-6}$ ne marque pas la fin de la transformation déclenchée à haute température dans l'ampoule I. Toutefois, cette supposition impliquerait une évolution vers l'état initial tellement

lente que, dans les limites de sensibilité des moyens d'observation utilisés, l'état *actuel* de l'oxyde dans l'ampoule I se confondrait avec l'oxyde « vierge » dans l'ampoule II. Il semble donc que la suceptibilité $0{,}246.10^{-6}$ marque bien la fin de la transformation dans l'ampoule I, mais à une constante près, la susceptibilité du reste de la molécule, χ_r, qui seule a varié. L'oxyde dans l'ampoule I a été rétabli dans son degré d'impureté, qui détermine le paramagnétisme induit, χ_i, mais il n'a plus la même densité en vacances gelées qu'au départ; sa densité actuelle coïncide avec celle de l'oxyde « vierge » dans l'ampoule II.

9. Paramagnétisme induit. — La variation thermique de la susceptibilité induite par semiconductivité, χ_i, est exprimée par le graphique de la figure 3. Entre 360 et 1000° K, les troiscourbes, très sensiblement parallèles, de la figure 2, se confondent en une seule, représentée par la relation de Curie

$$10^4 \chi_i T = 1{,}06(\pm 0{,}04).$$

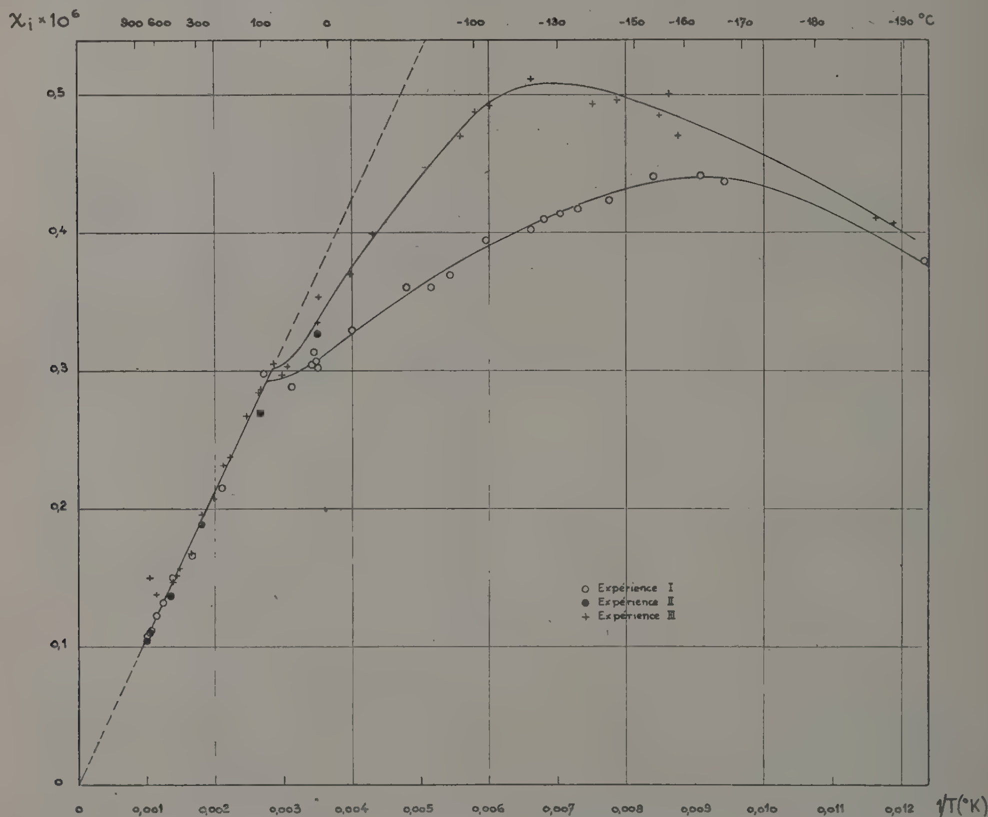


Fig. 3. — Variation thermique du paramagnétisme induit par gramme d'oxyde, dans le domaine d'impureté.

Dans cet intervalle de température, la densité de la phase paramagnétique induite par semiconductivité est constante, et la même dans les trois masses d'oxyde étudiées. Cette densité est exprimée quantitativement par la constante $1{,}06.10^{-4}$, correspondant au moment $0{,}03\ \mu_B$, qui mesure le paramagnétisme de Curie d'un gramme d'oxyde dans le *domaine d'impureté* : paramagnétisme par électron et paramagnétisme par vacances d'électron, respectivement des porteurs monovalents $\boxed{Cu^+}^-$ et des porteurs divalents Cu^{++}, en nombre égal. Cette définition du paramagnétisme induit est suggérée par la loi de Curie observée entre 360 et 1000° K, qui, tout au moins dans cet intervalle de température, semble justifier l'absence dans le cristal de liaisons du type antiferromagnétique, possibles entre ions Cu^{++}, postulée dans le paragraphe 5.

Autour de 360° K, la courbe $\left(\chi_i, \frac{1}{T}\right)$ change de direction, s'écartant progressivement de la droite de Curie à mesure que la température s'abaisse. χ_i croît d'abord, mais moins vite que ne l'implique la relation

$$\chi_i = 1{,}06.10^{-4}\,T^{-1},$$

avant de passer par un maximum, pour décroître ensuite, indéfiniment. χ_i devant s'annuler aux très basses températures, faute de porteurs de moment, cette allure anormale, antiferromagnétique, de la relation $\left(\chi_i, \frac{1}{T}\right)$ au-dessous de 360° K apparaît comme la traduction de la double variation de la susceptibilité et de la densité de la phase paramagnétique induite, la première croissant quand la température décroît ([3]), la seconde diminuant avec elle.

10. REMARQUE. — Ainsi que nous l'avons déjà dit (§ 7), dans l'ampoule III l'oxyde cuivreux, *du même lot de* 2 g *que l'oxyde de l'ampoule* I, était en contact avec de l'oxyde cuivrique magnétiquement pur, de comportement thermomagnétique connu. Sur le graphique de la figure 4, où χ_s représente le coefficient d'aimantation de la somme des deux oxydes et T la température absolue, les croix figurent la variation thermique *mesurée* de χ_s et la courbe continue sa variation *calculée*, additivement à partir des courbes thermomagnétiques de CuO et de l'oxyde cuivreux (expérience I). Les valeurs mesurées de χ_s sont toutes supérieures à ses valeurs calculées, la différence $\Delta\chi_s$ étant très sensiblement constante dans tout l'intervalle de température exploré, sauf, peut-être, aux basses températures.

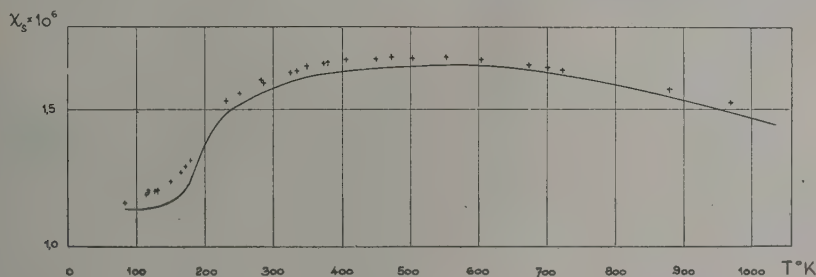


Fig. 4. — L'oxyde cuivreux en contact avec de l'oxyde cuivrique : variation thermique du paramagnétisme de la « somme », mesurée (croix) et calculée (courbe).

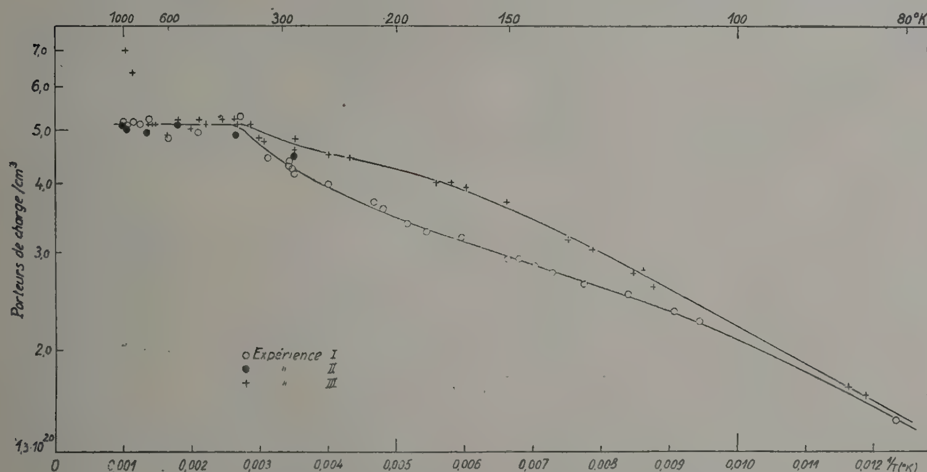


Fig. 5. — Variation thermique du nombre de porteurs de charge par centimètre cube d'oxyde dans le domaine d'impureté.

Indépendante de la température, la différence $\Delta\chi_s$ pourrait être attribué à l'un ou l'autre des deux oxydes ou aux deux à la fois. En fait, tout se passe comme si elle traduisait un changement de susceptibilité du reste de la molécule de l'oxyde cuivreux.

([3]) Les porteurs de moment obéissant à la loi de Curie au-dessus de 360° K, jusqu'à 1000° K, il semble vraisemblable qu'ils y obéissent aussi au-dessous de cette température.

D'ailleurs, attribuée au seul oxyde cuivreux, elle ne pourrait traduire que cela, car un changement du degré d'impureté de l'oxyde se fût manifesté par une variation de la constante de Curie dans l'expérience III.

Cette expérience indirecte, en même temps qu'elle sert de contrôle aux deux autres, montre, par le parallélisme des variations thermomagnétiques représentées par la figure 4, que l'oxyde cuivreux

étudié était entièrement libre d'oxyde cuivrique, comme l'était celui de Hommel (§ 1).

11. Variation thermique de la densité en vacances d'électrons dans le domaine d'impureté. — Dans le semi-conducteur considéré ici, on compte deux porteurs de moment, les ions Cu^{++} et $\boxed{Cu^+}^-$, pour un porteur de charge, la vacance d'électron. Configurations à un électron non compensé, de moment de spin 1,73 μ_B, l'ensemble de ces deux porteurs, dont le paramagnétisme est représenté par le coefficient d'aimantation χ_i, obéit à la loi de Curie entre 360 et 1011° K. Il semble assez sûr d'admettre que chacun d'eux y obéit dans tout l'intervalle de température exploré, (81-1011° K) et l'on peut alors calculer, à partir de $\frac{1}{2}\chi_i T$, le nombre n de trous positifs par centimètre cube d'oxyde :

$$n = \frac{Ad}{C}\,\frac{1}{2}\chi_i T,$$

où $C = 0{,}375$ est la constante de Curie d'un spin à un électron, $d = 6$ la densité de Cu_2O et $A = 6{,}03 \cdot 10^{23}$ le nombre d'Avogadro. Les résultats de ce calcul sont représentés graphiquement dans le plan $\left(\log n, \frac{1}{T}\right)$ de la figure 5.

Dans la variation thermique du nombre de trous, il y a lieu de considérer le nombre d'électrons détachables, qui doit croître avec la température, et la densité en vacances Cu^+ du reste de la molécule, qui diminue à mesure que le nombre d'électrons fixés augmente. On constate que n croît jusqu'à une température $\Theta \simeq 360°$ K, au-dessus de laquelle il reste constant, bien que l'énergie thermique reçue, par le système continue à croître. Le nombre de trous ne varie pas au-dessus de Θ, non faute d'électrons capables d'atteindre un niveau d'impureté, mais faute de centres accepteurs. Cependant, la masse maximum de cuivre divalent formée par gramme d'oxyde entre 360 et 1011° K, 0,0089 g en moyenne, indique que 1/9e seulement de la masse de vacances Cu^+ a été utilisé, ce qui revient à dire que l'excès d'oxygène utilisé est 0,1 pour 100. Une vacance Cu^+ sur neuf a donc été utilisée, abstraction faite des vacances Cu^+ Schottky. Mais le fait que l'excès d'oxygène *utilisable* est 0,1 pour 100 ne rend pas nécessairement l'oxyde plus stœchiométrique que ne l'indique l'excès d'oxygène incorporé, neuf fois plus grand, les huit vacances non utilisables pouvant être associées à la neuvième, c'est-à-dire à l'électron fixé ou à la vacance d'électron.

Au-dessus de Θ, toutes les vacances Cu^+ utilisables étant occupées, la composition du reste de la molécule, différent d'une ampoule à l'autre, n'aura pas d'influence appréciable sur le nombre de trous, qui sera ainsi sensiblement le même dans les trois ampoules, et restera constant jusqu'au seuil de la région de pureté du conducteur — région non atteinte ici, sauf, peut-être, dans l'expérience III. — Par contre, au-dessous de Θ, le nombre de vacances utilisables étant supérieur au nombre d'électrons disponibles, la dilution plus ou moins grande des vacances Cu^+ utilisables, selon la densité en vacances Schottky du reste de la molécule, pourrait conduire, pour un même nombre d'électrons détachables, à deux nombres d'électrons fixés (détachés) et, par suite, à deux valeurs différentes de n. D'où la séparation des courbes observée au-dessous de Θ, qu'on peut définir comme *la température à laquelle il faut élever le cristal pour le saturer en centres d'impureté*, pour lui donner son maximum de charges libres dans le domaine d'impureté. Dépendant directement de la capacité de l'oxyde en excès d'oxygène utilisable, $\Theta \simeq 95°$ C apparaît comme une température caractéristique de l'intervalle de température définissant la région d'impureté du semi-conducteur.

Conclusion. — Il résulte de ce travail que la connaissance du comportement thermomagnétique d'un semi-conducteur permet de rendre compte de ses propriétés caractéristiques, en particulier de déterminer sa densité en porteurs de charge. La valeur maximum de cette densité pour l'oxyde cuivreux dans le domaine d'impureté est $5{,}1 \cdot 10^{20}$. L'impureté fait de l'oxyde cuivreux à la fois un conducteur et un paramagnétique indéfiniment permanent, théoriquement jusqu'au zéro absolu où, faute de porteurs de charge et de moment, il n'est ni conducteur ni magnétique.

Le paramagnétisme variable induit par semi-conductivité est faible, du même ordre de grandeur que le diamagnétisme, et l'oxyde cuivreux, faute d'étude thermomagnétique, a été considéré jusqu'ici comme non magnétique. C'est probablement le cas de beaucoup d'autres composés de faible susceptibilité, positive ou négative, de ZnO en particulier, dont nous nous proposons de faire une étude thermomagnétique détaillée.

Manuscrit reçu le 28 décembre 1954.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Meyer St. — *Wied. Ann.*, 1899, **69**, 236.
[2] *Voir* Klemm W. et Schüth W. — *Z. Anorg. allg. Chem.*, 1931, **203**, 104.
[3] Sugden S. — *J. Chem. Soc.*, 1932, **1**, 161.
[4] Hommel F. — *Ann. Physik*, 1937, **30**, 467.
[5] *Voir*, par exemple, Busch G. et Mooser E. — *Z. Physik. Chem.*, 1951, **198**, 23. Stevens D. K. et Crawford J. H. Jr. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 1065.
[6] Mott N. F. et Gurney R. W. — Electronic processes in ionic crystals, Clarendon Press, Oxford, 2e édit., 1950, p. 102, 155, etc.
[7] Kittel Ch. — Introduction to solid state physics. John Wiley and Sons, New-York, 1953, p. 292.

THÉORIE DES FLUIDES ET PRÉVISION DU RAYONNEMENT X DIFFUSÉ

Par G. FOURNET,
École Supérieure de Physique et Chimie, Paris.

Sommaire. — Nous avons cherché ce que permettent de prévoir diverses théories des fluides au sujet du rayonnement X diffusé par ces fluides. Pour profiter au maximum des diverses théories existantes, nous nous sommes bornés à l'examen d'ensembles de sphères dures, identiques, sans autre interaction que leur impénétrabilité. Nous avons trouvé que ces diverses théories des fluides ne permettent pas de prévoir correctement l'intensité du rayonnement X diffusé. Les erreurs sont d'autant plus faibles que le rapport $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ est plus grand et nous avons donc pu néanmoins apporter des conclusions utiles sur la position angulaire des maxima de l'intensité diffusée.

1. Introduction. — Nous nous proposons d'examiner ce que permettent de prévoir diverses théories des fluides au sujet de l'intensité du rayonnement X diffusé par ces fluides. Nous ne considérons que les théories faisant directement intervenir la nature particulaire des fluides; la plupart de ces théories font un constant usage des fonctions de distribution $n_q(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_q)$; ces fonctions permettent de définir la probabilité

$$n_q(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_q)\,d\mathbf{r}_1\,d\mathbf{r}_2\ldots d\mathbf{r}_q$$

de trouver *à la fois* le centre d'une particule du fluide dans un élément de volume $d\mathbf{r}_1$ entourant le point défini par le vecteur $\mathbf{r}_1$, le centre d'une autre particule dans l'élément de volume $d\mathbf{r}_2$, ... et le centre d'une $q^{\text{ième}}$ particule dans l'élément de volume $d\mathbf{r}_q$. La fonction la plus intéressante de la famille des n_q est la fonction $n_2(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_j)$ concernant deux particules k et j.

Dans ce travail nous nous intéressons uniquement au cas des fluides au repos et composés d'une seule espèce de particule à symétrie sphérique. Dans ce cas n_1 est constant et exprime simplement la densité du fluide puisque $n_1 dv$ est la probabilité de trouver une particule dans l'élément de volume dv. La fonction $n_2(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_j)$ ne dépend plus que du vecteur $\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j$ et même que du module r_{kj} (ou encore r) de ce vecteur; nous écrivons donc cette fonction $n_2(r)$. L'équation d'état, l'énergie potentielle et à peu près toutes les propriétés des fluides peuvent être définies à partir de la fonction $n_2(r)$; on peut consulter les travaux originaux de Yvon [1], Kirkwood [2], Mayer [3], Born et Green [4] ou la revue de de Boer [5], où l'on trouvera la bibliographie.

2. Les différentes méthodes de calcul de la fonction $n_2(r)$. — De grands efforts ont été fournis pour obtenir la fonction $n_2(r)$ à partir du potentiel $\Phi(r)$ des forces d'interaction entre deux particules, de la densité n_1 du fluide et de la température T. Pour montrer que la fonction $n_2(r)$ dépend de la concentration, nous écrirons dorénavant cette fonction sous la forme $n_2(r;\, n_1)$. Quand on emploie la statistique classique de Boltzmann et que l'on suppose que l'énergie potentielle totale d'un groupe de particules peut être mise sous la forme

$$W = \frac{1}{2}\sum_{kj}\Phi_{kj}(r_{kj}),$$

il existe une relation entre les fonctions n_3 et n_2; cette relation a été trouvée sous deux formes différentes par Yvon d'une part et Kirkwood d'autre part; Born et Green plus récemment ont retrouvé le résultat d'Yvon. Pour atteindre la fonction n_2 il faut disposer d'une autre relation entre les fonctions n_2 et n_3; Kirkwood et Boggs [6] ont proposé l'emploi d'un « principe de superposition » pour obtenir cette seconde relation. Ce principe, défini par

$$n_3(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_l;\, n_1) \equiv \frac{n_2(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_j;\, n_1)\, n_2(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_l;\, n_1)\, n_2(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_k;\, n_1)}{n_1^3}$$

n'exprime qu'une approximation (nous en verrons plus loin la valeur). L'introduction de ce principe dans les deux *formes* de relations entre n_3 et n_2 (nous désignerons par commodité ces deux formes par Y et K) va fournir deux équations intégrales en $n_3\,(r,\, n_1)$ dont les formes (Y et K), *mais aussi les solutions*, sont différentes. Les solutions seraient identiques si le principe de superposition était exact.

C'est en linéarisant l'équation intégrale Y que Born et Green ont pu obtenir leur solution générale de la fonction $n_2(r;n_1)$.

Kirkwood, Maun et Alder [7] ont considéré les deux intégrales Y et K en $n_2(r;\, n_1)$ relatives à des sphères dures (de rayon R et de volume v_0) sans interaction autre que leur impénétrabilité. Le potentiel $\Phi(r)$ est donc défini de la façon suivante : $\Phi(r)$ est infini pour $r < 2R$ et $\Phi(r)$ est nul pour $r > 2R$. L'équation intégrale Y se présente sous une forme simple dépendant d'un paramètre λ lié à la densité

du fluide n_1. L'équation intégrale K possède une structure plus compliquée mais une approximation mathématique permet de lui donner une *forme* identique à celle de l'équation intégrale Y; la seule différence qui subsiste alors entre les deux versions est la loi reliant le paramètre λ et la densité n_1. Kirkwood, Maun et Alder ont déterminé numériquement la fonction $n_2(r; n_1)$, dans ses deux versions Y et K, pour cinq valeurs de la densité n_1.

En dehors des méthodes de calcul que nous venons d'exposer, il est encore possible d'atteindre la fonction $n_2(r; n_1)$ en considérant son développement en fonction de n_1

$$n_2(r; n_1) = n_1^2 \, e^{-\frac{\Phi(r)}{kT}} \{ 1 + n_1 g_1(r) + n_1^2 g_2(r) + n_1^3 g_3(r) + \ldots \}, \quad (1)$$

où les fonctions $g_i(r)$, ne dépendent pas de n_1. Dans le cas des sphères dures, la fonction $g_2(r)$ a été récemment obtenue par Nijboer et Van Hove [8] [la fonction $g_1(r)$ est classique].

3. Définition du critère de comparaison. — Pour comparer les diverses méthodes de calcul de la fonction $n_2(r; n_1)$, nous avons choisi comme critère la prévision de l'intensité du rayonnement X diffusé par le fluide; nous croyons que ce critère est un des plus exigeants.

L'intensité $I(h)$ relative à des particules dont le facteur de structure est $F(h)$ est fournie par

$$I(h) = \overline{N} I_e(h) F^2(h) \times \left\{ 1 + n_1 \int_0^\infty \left[\frac{n_2(r; n_1)}{n_1^2} - 1 \right] \frac{\sin hr}{hr} 4\pi r^2 \, dr \right\}, \quad (2)$$

où $\overline{N}$ désigne le nombre moyen de particules en en examen et $I_e(h)$, l'intensité diffusée par un électron placé dans les mêmes conditions et h, le rapport $\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ quand 2θ est l'angle de diffusion et λ la longueur d'onde du rayonnement incident (aucun rapport avec le paramètre λ intervenant dans l'équation intégrale Y). Nous nous intéressons presque uniquement à la fonction $a(h; n_1)$

$$a(h; n_1) = \frac{I(h)}{\overline{N} I_e(h) F^2(h)} = 1 + n_1 \int_0^\infty \left[\frac{n_2(r; n_1)}{n_1^2} - 1 \right] \frac{\sin hr}{hr} 4\pi r^2 \, dr. \quad (3)$$

Pour profiter au maximum des travaux publiés, nous nous bornerons aux cas où *le fluide se compose de sphères* (de rayon R et de volume v_0) *sans interaction autre que leur impénétrabilité*. Il semble que ce cas idéal n'est pas trop mal réalisé par des suspensions de sphères de latex [9] et peut-être par certaines solutions aqueuses de protéines [10].

4. Étude de $a(0; n_1)$. — Nous étudierons d'abord la grandeur $a(0; n_1)$

$$a(0; n_1) = 1 + n_1 \int_0^\infty \left[\frac{n_2(r; n_1)}{n_1^2} - 1 \right] 4\pi r^2 \, dr. \quad (4)$$

Un résultat classique de la mécanique des fluides montre que cette grandeur est liée au coefficient de compressibilité isotherme par

$$a(0; n_1) = -\frac{kT}{v} \left[-\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right] = kT \left(\frac{\partial n_1}{\partial p} \right)_T. \quad (5)$$

Le calcul montre que la valeur de $a(0; n_1)$ définie au moyen de (5) par l'intermédiaire de l'équation d'état

$$p = n_1 kT - \frac{1}{6} \int_0^\infty n_2(r; n_1) \Phi'(r) 4\pi r^3 \, dr \quad (6)$$

obtenue en employant une fonction $n_2(r; n_1)$ *approchée*, est *différente* de la valeur obtenue directement au moyen de (4) en utilisant *la même fonction* $n_2(r; n_1)$ *approchée*; les deux procédés définis par les relations (4) et (5) ne peuvent donner le même résultat que si l'on utilise la *véritable fonction* $n_2(r; n_1)$ et non une de ses approximations. Sauf indications contraires, toutes les valeurs approchées de $a(0; n_1)$ que nous considérerons seront des valeurs obtenues au moyen de (4), valeurs liées à l'intensité du rayonnement diffusé.

Voyons d'abord ce que peut nous fournir le développement exact de l'équation d'état mise sous la forme

$$p = n_1 kT \{ 1 + 4v_0 n_1 + 0{,}625 (4v_0 n_1)^2 + 0{,}2869 (4v_0 n_1)^3 + \ldots \} \quad (7)$$

(nous rappelons que le covolume b est égal à $4v_0 N_A$, où N_A désigne le nombre d'Avogadro). Le développement *exact* de $a(0; n_1)$ est alors

$$a(0; n_1) = 1 - 8 v_0 n_1 + \frac{17}{8} (4v_0 n_1)^2 - 1{,}648 (4v_0 n_1)^3 + \ldots. \quad (8)$$

Nous avons choisi pour décrire les variations de $a(0; n_1)$ le paramètre sans dimensions $4v_0 n_1$; quand les sphères sont au contact pour former soit un empilement cubique faces centrées soit un empilement hexagonal compact, le paramètre $4v_0 n_1$ atteint sa plus grande valeur possible 2,96.

Nous avons porté sur la figure 1 la courbe A représentative des variations de $a(0; n_1)$ en fonction de $4v_0 n_1$ suivant la relation (8).

Les résultats de Kirkwood, Maun et Alder nous ont permis de tracer les courbes K et Y; ces courbes impliquent l'emploi du principe de superposition : nous avons établi le développement (courbe C)

$$a(0; n_1) = 1 - 8 v_0 n_1 + \frac{17}{8} (4v_0 n_1)^2 - 1{,}872 (4v_0 n_1)^3 + \ldots \quad (9)$$

en faisant également intervenir ce principe; la valeur du quatrième terme de (9) a été calculée

au moyen des résultats de Nijboer et Fieschi [11] ($B'_4 = 0{,}3424\,(4v_0)^3$). Nous voyons ainsi en comparant les développements (8) et (9) que le principe de superposition ne permet d'obtenir exactement que les trois premiers termes (*cf.* les travaux de Rushbrooke et Scoins [12]).

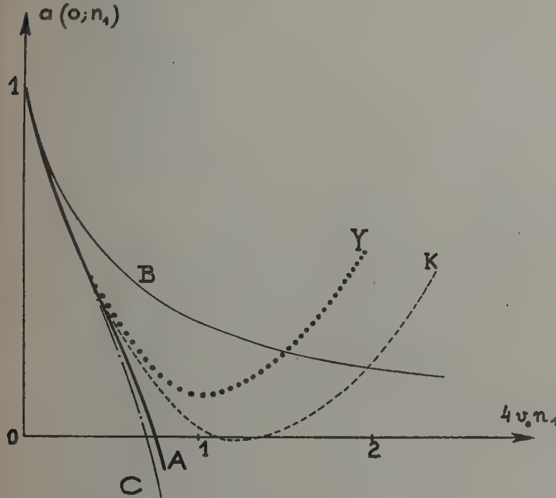


Fig. 1.

A titre d'indication, nous avons fait figurer les courbes relatives à une expression

$$a(h;\,n_1) = \frac{1}{1 + 2\varepsilon(4v_0 n_1)\Phi(2hR)} \tag{10}$$

que nous avons établie par ailleurs [13] à partir de la théorie de Born et Green. La fonction $\Phi(x)$ est définie par

$$\Phi(x) = 3\,\frac{\sin x - x\cos x}{x^3},$$

de sorte que

$$a(0;\,n_1) = \frac{1}{1 + 2\varepsilon(4v_0 n_1)}. \tag{11}$$

La courbe B correspond à l'expression (11) avec la première approximation ($\varepsilon = 1$) du paramètre ε. A partir de la définition de ε donnée par Rodriguez [14], il est possible d'établir le développement de ce paramètre

$$\varepsilon = 1 + c_1 n_1 + c_2 n_1^2 + \ldots,$$

avec, dans le cas des sphères dures,

$$c_1 = \frac{15}{16}(4v_0) \quad (cf.\ [12]),$$

$$c_2 = \frac{6\,217}{13\,440}(4v_0)^2 = 0{,}462\,(4v_0)^2.$$

Le développement de $a(0;\,n_1)$ que l'on peut obtenir alors à partir de (11) est

$$a(0;\,n_1) = 1 - 2(4v_0 n_1) + \frac{17}{8}(4v_0 n_1)^2 - 1{,}424\,(4v_0 n_1)^3 \ldots \tag{12}$$

le quatrième terme de ce développement est incorrect [*cf.* la relation (8)]; nous ne pouvions pas espérer mieux puisque la théorie de Born et Green utilise le principe de superposition.

L'ensemble des courbes de la figure 1 montre que :

— le développement de $a(0;\,n_1)$ réalisé en adoptant le principe de superposition diffère du développement correct à partir du quatrième terme;

— le développement de $a(0;\,n_1)$ doit être poussé très loin si l'on veut obtenir des résultats ayant un sens physique [$a(0;n_1) > 0$] pour des concentrations notables;

— on ne peut donc espérer trouver un résultat correct qu'en adoptant une méthode « globale » ne faisant pas appel à un développement limité. Dans la mise au point d'une telle méthode il semble que le principe de superposition ne doit être employé qu'avec prudence;

— les résultats (courbe B) que nous avons obtenus à partir de la théorie de Born et Green sont ceux qui semblent être le plus facile à interpréter physiquement : l'intensité $a(0;\,n_1)$ décroît régulièrement quand la densité de la matière croît; ces résultats font cependant appel à deux approximations différentes (principe de superposition et linéarisation de l'équation de base de la théorie de Born et Green), alors que la courbe Y, obtenue à partir des résultats de Kirkwood, ne fait intervenir que le principe de superposition. Rappelons que la quantité $a(0;n_1)$ est liée directement à l'intensité de la lumière (visible) diffusée par un fluide.

5. **Étude de** $a(h;n_1)$. — Bien que nous venions de voir que les résultats obtenus pour $a(0;n_1)$ montrent que l'état actuel des calculs fournissant les valeurs des fonctions $n_2(r;n_1)$ est encore insuffisant, nous allons néanmoins examiner les résultats que ces fonctions permettent d'obtenir pour $a(h;n_1)$. Il nous semble que le test le plus dur que l'on puisse effectuer sur les fonctions $n_2(r;n_1)$ est précisément le calcul de $a(0;n_1)$ et que les fonctions $a(h;n_1)$, dans leur ensemble, sont fournies avec plus de véracité que les valeurs de $a(0;\,n_1)$.

Nous avons établi, pour diverses valeurs de $4v_1 n_0$, les courbes représentatives de la fonction $a(h;n_1)$ par plusieurs procédés :

1° A partir des fonctions $n_2(r;n_1)$ fournies par Kirkwood, Maun et Alder dans leur version « K » (courbes K des figures 2, 3, 4 et 6);

2° A partir des fonctions similaires dans leur version « Y » (courbes Y des figures 2, 3, 4, 6);

3° A partir du développement (1), soit

$$a(h;n_1) = 1 + n_1 \int_0^\infty \left(e^{-\frac{\Phi(r)}{kT}} - 1\right) \frac{\sin hr}{hr} 4\pi r^2 \, dr$$
$$+ n_1^2 \int_0^\infty g_1(r)\, e^{-\frac{\Phi(r)}{kT}} \frac{\sin hr}{hr} 4\pi r^2 \, dr$$
$$+ n_1^3 \int_0^\infty g_2(r)\, e^{-\frac{\Phi(r)}{kT}} \frac{\sin hr}{hr} 4\pi r^2 \, dr + \ldots \quad (13)$$

(courbes A des figures 2, 3, 4, 6);

4° A partir de l'expression (10) (courbes B des figures 2, 3, 4 et 6).

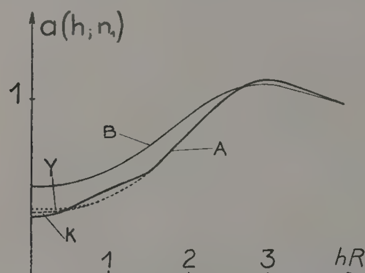


Fig. 2.

Examen de la figure 2 : $4v_0n_1 = 0{,}5$. — Les courbes Y, K et A sont presque confondues, la courbe B étant légèrement différente.

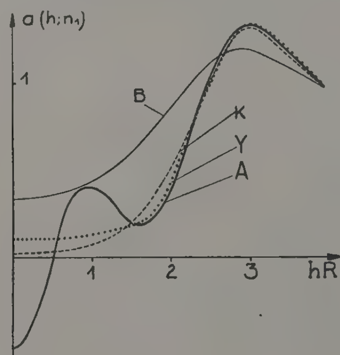


Fig. 3.

Examen de la figure 3 : $4v_0n_1 = 1{,}0$. — La courbe A n'est séparée du groupe des courbes Y et K — très semblables entre elles — que pour les faibles valeurs de hR. L'oscillation de la courbe A pour les petites valeurs de hR est caractéristique d'une courbe dont les ordonnées sont établies par développement limité d'une série de Fourier; les termes que nous n'avons pas pu calculer feraient disparaître cette oscillation. (On peut d'ailleurs remarquer sur la figure 2 une très légère oscillation pour les mêmes valeurs de hR.) La courbe B possède la même allure que les courbes Y et K mais en diffère sensiblement.

Examen de la figure 4 : $4v_0n_1 = 1{,}5$ — Les courbes Y et K sont voisines. Nous n'avons représenté que la portion de la courbe A correspondante aux grandes valeurs de hR, la portion relative aux petites valeurs manifestant un aspect aberrant encore plus marqué que la courbe A de la figure 3.

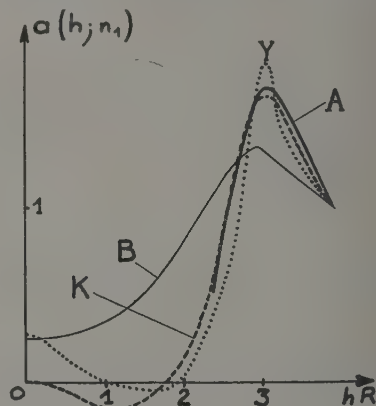


Fig. 4.

Nous observons ainsi que l'accord entre plusieurs estimations des fonctions $a(h;n_1)$ est d'autant meilleur que h est plus grand : les courbes Y, K et A sont en bon accord pour $hR > 2{,}3$ d'une part et ces mêmes courbes fournissent d'autre part pour les petites valeurs de hR des estimations différentes ne possédant pas de sens physique (valeurs négatives). On peut, au moins qualitativement, justifier ce résultat. Le calcul de $a(h;n_1)$ fait intervenir l'intégrale

$$n_1 \int_0^\infty \left[\frac{n_2(r;n_1)}{n_1^2} - 1\right] \frac{\sin hr}{hr} 4\pi r^2 \, dr;$$

quand h est grand, les oscillations de la courbe représentative de $\frac{\sin hr}{hr}$ en fonction de r sont très vite « amorties » et seules les valeurs de $n_2(r;n_1)$ correspondant aux petites valeurs de r jouent un rôle; dans le cas opposé (h petit), il faut au contraire connaître les valeurs de la fonction $n_2(r;n_1)$ sur un très grand intervalle. On sent très bien par ailleurs que posséder des renseignements (par l'intermédiaire de la fonction n_2) sur le proche voisinage d'une particule est chose relativement facile [l'un de ces renseignements est immédiat $n_2(r) \equiv 0$ pour $r < 2R$] mais que, par contre, il est difficile de préciser les conséquences lointaines de la connaissance de la position d'une particule. Une preuve de ces idées peut être trouvée dans la structure mathématique même des différentes fonctions de r qui interviennent dans le développement par rapport à n_1 de $a(h;n_1)$ [*cf.* l'expression (13)] :

— la fonction $e^{-\frac{\Phi(r)}{kT}} - 1$ intervenant dans le

terme en n_1 ne présente de valeurs non nulles que dans l'intervalle $0 - 2R$;

— la fonction $e^{-\frac{\Phi(r)}{kT}} g_1(r)$ du terme en n_1^2 ne présente de valeurs non nulles que dans l'intervalle $2R - 4R$;

— l'intervalle correspondant à la fonction $g_2(r) e^{-\frac{\Phi(r)}{kT}}$ (terme en n_1^3) est $2R - 6R$;

— pour le terme en n_1^4, ce serait $2R - 8R$, etc.

Nous observons ainsi que d'une part les valeurs de la fonction $n_1 \left[\frac{n_2(r; n_1)}{n_1^2} - 1\right]$ dans l'intervalle $0 - 2R$ ne sont pas modifiées par l'intervention des termes en n_1^2, n_1^3, ... et que, d'autre part, la connaissance des valeurs de cette fonction pour les grandes valeurs de r exige la connaissance des termes élevés de son développement par rapport à n_1.

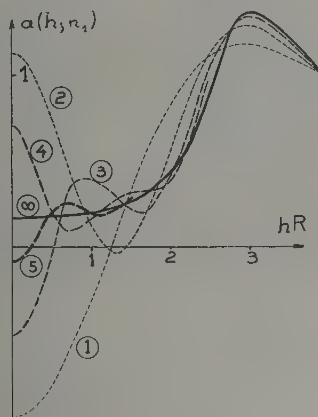


Fig. 5.

L'ensemble de ces remarques conduit aux conclusions suivantes : quand on perfectionne les estimations de la fonction $n_2(r; n_1)$, on modifie peu la courbe $a(h; n_1)$ pour les grandes valeurs de h mais, par contre, on apporte de larges modifications à cette courbe pour les petites valeurs de h. En revenant sur les observations que nous avons faites au sujet de la description de la figure 3 et en particulier sur l'oscillation de la courbe A au voisinage de $hR = 1$, nous pouvons grâce aux remarques précédentes représenter schématiquement sur la figure 5 l'évolution de la fonction $a(h; n_1)$ en faisant intervenir un nombre croissant de termes; le nombre (entouré d'une circonférence) placé au voisinage d'une courbe indique le nombre de termes du développement (13) que cette courbe fait intervenir. Cette figure nous montre par quel mécanisme les valeurs de $a(0; n_1)$ sont les plus aberrantes.

Examen de la figure 6 : $4 v_0 n_1 = 1{,}9$ — Cette concentration est la plus élevée qui permet d'effectuer les calculs dans la version Y.

Nous constatons que même pour les grands angles les courbes A, K et Y diffèrent sensiblement.

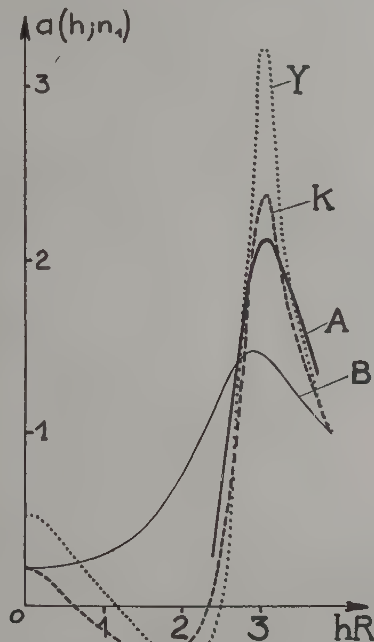


Fig. 6.

La valeur de $4 v_0 n_1$ (qui correspondrait par exemple à des solutions aqueuses de protéines à 50 pour 100) est trop élevée pour que les estimations actuelles de $n_2(r; n_1)$ puissent fournir des valeurs correctes de la fonction $a(h; n_1)$.

En conclusion nous pouvons dire que, pour les faibles concentrations ($4 v_0 n_1$ de l'ordre de 0,5) les courbes K, Y et A sont très semblables. Pour des concentrations moyennes ($4 v_0 n_1$ de l'ordre de l'unité), seule la partie de la courbe $a(h; n_1)$ correspondant à des valeurs de hR supérieures à 2 est obtenue avec une bonne précision. Pour les concentrations élevées, il subsiste même dans cette région des différences entre les diverses évaluations.

Nous pouvons estimer que les courbes suivantes sont très voisines des courbes exactes :

— la moyenne des courbes K, Y et A de la figure 2 ($4 v_0 n_1 = 0{,}5$);

— la courbe « ∞ » de la figure 5 ($4 v_0 n_1 = 1{,}0$);

— la moyenne des courbes K, Y, A de la figure 4 pour $hR > 2{,}3$ pour $4 v_0 n_1 = 1{,}5$.

Les courbes B, résultant de l'application de la théorie de Born et Green, présentent des avantages et des inconvénients :

— aux petits angles les courbes B sont les seules possédant un aspect satisfaisant pour toutes les concentrations; néamoins même pour $4v_0n_1 = 0{,}5$ ou 1,0 elles ne fournissent pas des valeurs exactes;

— aux angles correspondant à la région du premier maximum elles ne sont pas assez « accidentées »; elles prévoient cependant l'existence d'un maximum dont la position angulaire ($hR = 2{,}88$) est indépendante de la concentration de la matière en examen, l'augmentation de la concentration n'amenant qu'une augmentation de la rapidité des variations au voisinage du maximum; les « courbes exactes » présentent les mêmes faits; la position du maximum est, d'après nos figures,

$$hR = 2{,}99 \pm 0{,}02 \quad \text{pour} \quad 4v_0n_1 = 0{,}5,$$
$$hR = 3{,}02 \pm 0{,}04 \quad \text{pour} \quad 4v_0n_1 = 1{,}0,$$
$$hR = 3{,}05 \pm 0{,}04 \quad \text{pour} \quad 4v_0n_1 = 1{,}5.$$

En examinant la position des maxima des différents termes du développement (13),

$$hR = 2{,}88 \quad \text{pour le terme en } n_1;$$
$$hR = 3{,}04 \quad \text{pour le terme en } n_1^2;$$
$$hR = 3{,}14 \quad \text{pour le terme en } n_1^3,$$

on comprend par quel mécanisme la position angulaire du maximum de la courbe représentative de $a(h;n_1)$ en fonction de h est sensiblement constant et croît très légèrement avec n_1.

6. **Interprétation des diagrammes de diffusion des rayons** X. — Nous avons insisté sur la dernière discussion parce qu'elle renforce les arguments que nous avons déjà donnés [10], [15], [16] pour établir que les variations en fonction de la concentration de la position angulaire d'un maximum de l'intensité du rayonnement X diffusé par un fluide proviennent pour la plus grande part du mécanisme suivant : la multiplication d'une fonction continuellement décroissante [le carré $F^2(h)$ du facteur de structure] par une fonction [$a(h;n_1)$] dont les variations au voisinage d'un maximum (*de même position angulaire*) sont de plus en plus rapides quand la concentration croît. La variation de la position angulaire du maximum de l'intensité ne peut donc s'interpréter au moyen d'une « distance-moyenne-fréquemment-réalisée-entre-particules-voisines » puisque la position du maximum de $a(h;n_1)$, la seule fonction sensible à l'arrangement géométrique des particules (ici des sphères), ne varie sensiblement pas.

Aux très grands angles, pour l'explication des maxima secondaires [9], [16] de l'intensité diffusée, nous pouvons ne considérer dans le développement de $a(h;n_1)$ en fonction de n_1 que les termes principaux, c'est-à-dire ceux où h intervient à la puissance la plus élevée, d'où

$$a(h;n_1) \simeq 1 + (4v_0n_1)\left[+\frac{3}{2(hR)^2}\cos 2hR + \ldots\right] + (4v_0n_1)^2\left[\frac{15}{16(hR)^2}\cos 2hR + \ldots\right] + \ldots$$

La structure mathématique de ce développement montre que la position des maxima secondaires n'est pas modifiée quand on considère soit deux soit trois termes du développement de $a(h;n_1)$ en fonction de n_1(*cf.* [17]).

7. **Conclusions**. — Nous avons établi que les théories permettant le calcul des fonctions $n_2(r;n_1)$ sont encore à un stade insuffisant — même dans le cas simple d'un ensemble de sphères dures — pour permettre de prévoir correctement l'intensité du rayonnement X diffusé.

Les erreurs commises dans l'évaluation de l'intensité sont d'autant plus faibles que le rapport $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ est plus grand; nous avons donc pu donner des conclusions correctes sur la position angulaire des maxima de l'intensité et leur interprétation.

Manuscrit reçu le 8 décembre 1954.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Yvon J. — *Actualités Scientifiques*, Hermann, 1935, n° 205 et 1937, n°s 542 et 543.
[2] Kirkwood J. G. — *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 300.
[3] Mayer J. E. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 67.
[4] Born M. et Green H. S. — *Proc. Roy. Soc.*, 1946, A **188**, 10. Green H. S. — *Proc. Roy. Soc.*, 1947, A **189**, 103.
[5] De Boer J. — *Reports on Progress in Physics*, 1949, **12**, 305.
[6] Kirkwood J. G. et Boggs E. M. — *J. chem. Phys.*, 1942, **10**, 394.
[7] Kirkwood J. G., Maun E. K. et Alder B. J. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1048.
[8] Nijboer B. R. et Van Hove L. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 777.
[9] Yudowicht K. L. — *J. Appl. Phys.*, 1951, **22**, 214
[10] Fournet G. — *Bull. Soc. fr. Min.*, 1951, **74**, 37.
[11] Nijboer B. R. A. et Fieschi R. — *Physica*, 1953, **19**, 545.
[12] Rushbrooke G. S. et Scoins H. I. — *Phil. Mag.*, 1951, **42**, 582.
[13] Fournet G. — *Acta Cryst.*, 1951, **4**, 293.
[14] Rodriguez A. E. — *Proc. Roy. Soc.*, 1951, A **196**, 73.
[15] Fournet G. — *Disc. Faraday Soc.*, 1951, p. 121.
[16] Guinier A. et Fournet G. — Small Angle X Ray Scattering, Wiley, New-York, 1955.
[17] Rushbrooke G. S. et Scoins H. J. — *Proc. Roy Soc.*, 1953, A **216**, 203.

LES CONSTANTES DE FORCE DE LA VIBRATION MOLÉCULAIRE DE $SiO_4(CH_3)_4$

Par Kaoru IGUCHI,
Laboratoire de la Communication électrique, Tokio, Japon.

Sommaire. — Nous avons développé les équations séculaires donnant les fréquences fondamentales de $SiO_4(CH_3)_4$. Alors, en tenant compte des résultats expérimentaux, nous avons déterminé les valeurs des constantes de force des silicates telles que :

k_1 (O—Si, élongation) = 3,7 . 10^5 dyne/cm,
f (O—Si—O, variation de l'angle) = 0,22 » » ,
g (Si—O—CH_3 » » 0,30 » » .

Une comparaison est faite avec les valeurs obtenues par d'autres chercheurs.

1. Introduction. — Les valeurs des constantes de force de la vibration moléculaire des silicates ont été étudiées par divers auteurs [1], [2], [3], [4], mais n'ont pu être encore déterminées de façon définitive. Nous avons développé les équations séculaires des vibrations fondamentales de $SiO_4(CH_3)_4$ et, en tenant compte des résultats expérimentaux [5], [6], nous avons proposé pour les constantes de force des valeurs que nous avons comparées avec celles données par d'autres chercheurs.

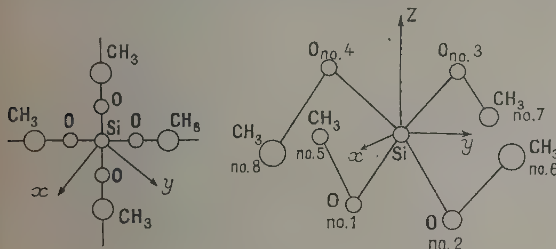


Fig. 1.

La structure de la molécule proposée est indiquée sur la figure 1 : elle a la symétrie V_d. Le radical CH_3 est considéré comme un atome dans notre calcul, car nous connaissons bien les fréquences propres et les valeurs des constantes de force de ce radical [7]. La rotation du radical CH_3 autour de l'axe Si—O pourrait être négligée à basse température.

Nous utilisons les théorèmes de théorie des groupes et factorisons l'équation séculaire de toute la vibration en groupes des représentations irréductibles. Le nombre des représentations irréductibles contenues dans le système vibrant à 27 degrés de liberté est

A_1...quatre, A_2...un, B_1....deux, B_2...quatre, E...cinq

ici la rotation rigide et la translation de toute la molécule sont exclues.

La fonction potentielle de vibration V est supposée avoir une forme simple du type suivant :

$$2V = k_1 \sum_{i=1}^{4} l_j^2 + k_2 \sum_{i=1}^{4} l_j'^2 + gab \sum_{j=1}^{4} \alpha_j^2 + fa^2 \sum_{i>j=1}^{4} \beta_{ij}^2 + h \sum_{i>j=1}^{4} q_{ij}^2, \quad (1)$$

où :

l_i est l'élongation de la distance Si—O;
l_i' est l'élongation de la distance O—CH_3;
α_i, la variation de l'angle Si—O—CH_3;
β_{ij} la variation de l'angle O_i—Si—O_j;
q_{ij}, l'élongation de la distance O_i—O_j.

Dans notre calcul, nous supposons pour simplifier que SiO_4 forme un tétraèdre.

2. Factorisation en représentations irréductibles. — Les variables l_i, l_i', ... peuvent s'écrire en fonction des coordonnées de déplacement r_i, ... sous les formes suivantes :

$$\left.\begin{aligned}
l_i &= \frac{\mathbf{R}_i}{a}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0), \\
l_i' &= \frac{\mathbf{R}_{i+4}}{b}(\mathbf{r}_{i+4} - \mathbf{r}_i), \\
\alpha_i \sin\theta &= \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0)}{a}\left(\cos\theta\,\frac{\mathbf{R}_i}{a} + \frac{\mathbf{R}_{i+4}}{b}\right) \\
&\quad + \frac{(\mathbf{r}_{i+4} - \mathbf{r}_i)}{b}\left(\cos\theta\,\frac{\mathbf{R}_{i+4}}{b} + \frac{\mathbf{R}_i}{a}\right), \\
-a^2\beta_{ij}\sin\theta &= (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0)(-\cos\theta\,\mathbf{R}_i + \mathbf{R}_j) \\
&\quad + (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_0)(-\cos\theta\,\mathbf{R}_j + \mathbf{R}_i), \\
q_{ij} &= (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)\frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i)}{\left(\frac{8a^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}}}.
\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Ici, a est la distance Si—O, b la distance O—CH_3 et θ est l'angle au sommet de faces du tétraèdre et $\mathbf{r}_i$, $\mathbf{R}_i$ sont les vecteurs indiqués sur la figure 2.

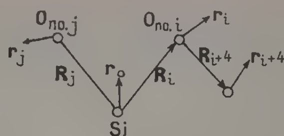


Fig. 2.

Nous prenons

$$a = 1{,}65\ \text{Å}, \qquad b = 1{,}43\ \text{Å}.$$

Nous avons une matrice-colonne $\mathbf{u}$ telle que

$$\mathbf{u} = \begin{bmatrix} \mathbf{r}_0 \\ \gamma\mathbf{r}_1 \\ \cdots \\ \gamma\mathbf{r}_4 \\ \delta\mathbf{r}_5 \\ \cdots \\ \delta\mathbf{r}_8 \end{bmatrix}, \qquad \left\{ \begin{aligned} \gamma &= \left(\frac{m_0}{m_{\text{Si}}}\right)^{\frac{1}{2}}, \\ \delta &= \left(\frac{m_{\text{CH}_3}}{m_{\text{Si}}}\right)^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \right. \tag{3}$$

L'équation séculaire donnant les fréquences fondamentales peut s'écrire sous la forme suivante dans l'espace $\mathbf{u}$ des 27 dimensions :

$$\text{Det}\,|\,2\mathbf{V} - m\omega^2\mathbf{1}\,| = 0. \tag{4}$$

Ici ω est la fréquence angulaire et m la masse de l'atome Si. La matrice $\mathbf{V}$ peut être calculée par les équations (1), (2), et (3).

Utilisant la méthode ordinaire de la théorie des groupes, nous prenons la matrice-colonne $\mathbf{w}$ des coordonnées symétriques et la matrice orthogonale $\mathbf{T}$ qui transforme $\mathbf{u}$ en $\mathbf{w}$

$$\mathbf{T}\mathbf{w} = \mathbf{u}. \tag{5}$$

Alors, l'équation séculaire (4) peut se factoriser sous la forme suivante dans l'espace $\mathbf{w}$:

$$\text{Det}\,|\,2\mathbf{T}^{-1}\mathbf{V}\mathbf{T} - m\omega^2\mathbf{1}\,| = 0, \tag{7}$$

où

$$\left| \begin{array}{ccccc} \begin{array}{c} A_1 \\ 4\ \text{ordres} \end{array} & & & & \\ & \begin{array}{c} A_2 \\ 2\ \text{ordres} \end{array} & & & \\ & & \begin{array}{c} B_1 \\ 2\ \text{ordres} \end{array} & & \\ & & & \begin{array}{c} B_2 \\ 5\ \text{ordres} \end{array} & \\ & & & & \begin{array}{c} E \\ 7\ \text{ordres} \end{array} \end{array} \right| = 0, \tag{7}$$

mais, les modes A_2, B_2 et E sont, en excluant la rotation rigide et la translation de toute la molécule, un, quatre, et cinq ordres respectivement.

Les coordonnées symétriques w ont les valeurs suivantes :

a. Mode A_1 :

$$w_1 = (12)^{-\frac{1}{2}}[-u_{1x} - u_{1y} - u_{1z} + u_{2x} + u_{2y} - u_{2z} - u_{3x} + u_{3y} + u_{3z} + u_{4x} - u_{4y} + u_{4z}],$$

$$w_2 = (24)^{-\frac{1}{2}}[-u_{1x} - u_{1y} + 2u_{1z} + u_{2x} + u_{2y} + 2u_{2z} - u_{3x} + u_{3y} - 2u_{3z} - u_{4x} - u_{4y} - 2u_{4z}],$$

$$w_3 = (12)^{-\frac{1}{2}}[-u_{5x} - u_{5y} - u_{5z} + u_{6x} + u_{6y} - u_{6z} - u_{7x} + u_{7y} + u_{7z} + u_{8x} - u_{8y} + u_{8z}],$$

$$w_4 = (24)^{-\frac{1}{2}}[-u_{5x} - u_{5y} + 2u_{5z} + u_{6x} + u_{6y} + 2u_{6z} - u_{7x} + u_{7y} - 2u_{7z} + u_{8x} - u_{8y} - 2u_{8z}].$$

b. Mode A_2 :

$$w_5 = \frac{c'}{\sqrt{e}}[u_{1x} - u_{1y} - u_{2x} + u_{2y} - u_{3x} - u_{3y} + u_{4x} + u_{4y}] + \frac{a'}{\sqrt{e}}[-u_{5x} + u_{5y} + u_{6x} - u_{6y} + u_{7x} + u_{7y} - u_{8x} - u_{8y}]$$

$$w_6 = \frac{a'}{\sqrt{e}}[u_{1x} - u_{1y} - u_{2x} + u_{2y} - u_{3x} - u_{3y} + u_{4x} + u_{4y}] - \frac{c'}{\sqrt{e}}[-u_{5x} + u_{5y} + u_{6x} - u_{6y} + u_{7x} + u_{7y} - u_{8x} - u_{8y}].$$

C'est la rotation autour de la direction des z; ici,

$$c = \frac{a+b}{\sqrt{3}}, \qquad a' = \frac{a}{\sqrt{3}}, \qquad e = \delta a'^2 + \delta c'^2.$$

c. Mode B_1 :

$$w_7 = (8)^{-\frac{1}{2}}[u_{1x} - u_{1y} - u_{2x} + u_{2y} + u_{3x} + u_{3y} - u_{4x} - u_{4y}],$$

$$w_8 = (8)^{-\frac{1}{2}}[u_{5x} - u_{5y} - u_{6x} + u_{6y} + u_{7x} + u_{7y} - u_{8x} - u_{8y}].$$

d. Mode B_2 :

$$w_9 = (8)^{-\frac{1}{2}}[u_{1x} + u_{1y} - u_{2x} - u_{2y} - u_{3x} + u_{3y} + u_{4x} - u_{4y}],$$

$$w_{10} = (8)^{-\frac{1}{2}}[u_{5x} + u_{5y} - u_{6x} - u_{6y} - u_{7x} + u_{7y} + u_{8x} - u_{8y}],$$

$$w_{11} = \frac{1}{\sqrt{\eta(1+\eta)}}[-\eta u_{0z} + \gamma(u_{1z} + u_{2z} + u_{3z} + u_{4z}) + \delta(u_{5z} + u_{6z} + u_{7z} + {}_{8z})],$$

$$w_{12} = \frac{1}{\sqrt{\eta}}[\delta(u_{1z} + u_{2z} + u_{3z} + u_{4z}) - \gamma(u_{5z} + u_{6z} + u_{7z} + u_{8z})],$$

$$w_{13} = \frac{1}{\sqrt{1+\eta}}[u_{0z} + \gamma(u_{1z} + u_{2z} + u_{3z} + u_{4z}) + \delta(u_{5z} u_{6z} + u_{7z} + u_{8z})].$$

C'est la translation à la direction des z; ici,

$$\eta = 4\gamma^2 + 4\delta^2.$$

e. Mode E :

$$w_{14} = (8)^{-\frac{1}{2}}[u_{1y}+u_{1z}+u_{2y}-u_{2z}-u_{3y}-u_{3z}-u_{4y}+u_{4z}],$$

$$w'_{14} = (8)^{-\frac{1}{2}}[u_{1x}+u_{1z}+u_{2x}-u_{2z}-u_{3x}+u_{3z}-u_{4x}-u_{4z}];$$

$$w_{15} = \frac{1}{2\sqrt{1+\varepsilon^2}}[u_{5y}+\varepsilon u_{5z}+u_{6y}-\varepsilon u_{6z} - u_{7y}-\varepsilon u_{7z}-u_{8y}+\varepsilon u_{8z}],$$

$$w'_{15} = \frac{1}{2\sqrt{1+\varepsilon^2}}[u_{5x}+\varepsilon u_{5z}+u_{6x}-\varepsilon u_{6z} - u_{7x}+\varepsilon u_{7z}-u_{8x}-\varepsilon u_{8z}];$$

$$w_{16} = \frac{1}{\sqrt{\eta(1+\eta)}}[-\eta u_{0x}+\gamma(u_{1x}+u_{2x}+u_{3x}+u_{4x}) + \delta(u_{5x}+u_{6y}+u_{7x}+u_{8x})],$$

$$w'_{16} = \frac{1}{\sqrt{\eta(1+\eta)}}[-\eta u_{0y}+\gamma(u_{1y}+u_{2y}+u_{3y}+u_{4y}) + \delta(u_{5y}+u_{6y}+u_{7y}+u_{8y})];$$

$$w_{17} = \frac{1}{\sqrt{\zeta}}[a''(u_{1y}-u_{1z}+u_{2y}+u_{2z}-u_{3y}+u_{3z}-u_{4y}-u_{4z}) + c''(-\varepsilon u_{5y}+u_{5z}-\varepsilon u_{6y} - u_{6z}+\varepsilon u_{7y}-u_{7z}+\varepsilon u_{8y}+u_{8z})],$$

$$w'_{17} = \frac{1}{\sqrt{\zeta}}[a''(-u_{1x}+u_{1z}-u_{2x}-u_{2z}+u_{3x}+u_{3z}+u_{4x}-u_{4z}) + c''(\ \ \varepsilon u_{5x}-u_{5z}+\varepsilon u_{6x} + u_{6z}-\varepsilon u_{7x}-u_{7z}-\varepsilon u_{8x}+u_{8z})];$$

$$w_{18} = \frac{1}{\sqrt{\eta}}[\delta(u_{1x}+u_{2x}+u_{3x}+u_{4x}) - \gamma(u_{5x}+u_{6x}+u_{7x}+u_{8x})],$$

$$w'_{18} = \frac{1}{\sqrt{\eta}}[\delta(u_{1y}+u_{2y}+u_{3y}+u_{4y}) - \gamma(u_{5y}+u_{6y}+u_{7y}+u_{8y})];$$

$$w_{19} = \frac{1}{2\sqrt{a'^2+\varepsilon^2 c'^2}}[a'(u_{1y}-u_{1z}+u_{2y}+u_{2z} - u_{3y}+u_{3z}-u_{4y}-u_{4z}) + c'(\varepsilon u_{5y}-u_{5z}+\varepsilon u_{6y}+u_{6z} - \varepsilon u_{7x}+u_{7z}-\varepsilon u_{8y}-u_{8z})],$$

la rotation autour de la direction des x,

$$w'_{19} = \frac{1}{2\sqrt{a'^2+\varepsilon^2 c'^2}}[a'(-u_{1x}+u_{1z}-u_{2x}-u_{2z}+u_{3x} + u_{3z}+u_{4x}-u_{4z}) + c'(-\varepsilon u_{5x}+u_{5z}-\varepsilon u_{6y}-u_{6z} - \varepsilon u_{7y}+u_{7z}-\varepsilon u_{8x}-u_{8z})],$$

la rotation autour de la direction des y;

$$w_{20} = \frac{1}{\sqrt{1+\eta}}[u_{0x}+\gamma(u_{1x}+u_{2x}+u_{3x}+u_{4x}) + \delta(u_{5x}+u_{6x}+u_{7x}+u_{8x})]$$

la translation à la direction des x,

$$w'_{20} = \frac{1}{\sqrt{1+\eta}}[u_{0y}+\gamma(u_{1y}+u_{2y}+u_{3y}+u_{4y}) + \delta(u_{5y}+u_{6y}+u_{7y}+u_{8y})],$$

la translation à la direction des y; ici,

$$\varepsilon = \frac{a-b}{a+b}, \qquad \zeta = 8a''^2+4(1+\varepsilon^2)c''^2,$$

et

$$a'' = \frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{8a}, \qquad c'' = \frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{4c(1+\varepsilon^2)},$$

$$a' = \frac{a}{(3)^{\frac{1}{2}}}, \qquad c' = \frac{c}{(3)^{\frac{1}{2}}}, \qquad c = a+b.$$

Les équations séculaires correspondant à chaque représentation irréductible sont omises par simplicité, mais seront présentées par la demande.

3. **Valeurs des constantes de force.** — Les valeurs expérimentales des vibrations fondamentales sont données par J. Weiler, et R. Signer [5], [6] et figurent dans le tableau I; pourtant ces déterminations sont déjà anciennes.

TABLEAU I.

Fréquences fondamentales calculées et observées (en cm^{-1}).

	Symétrie.				
	A_1.	A_2.	B_1.	B_2.	E.
Valeurs calculées ...	279	–	303	292	400
	665	–	–	899	825
	1145	–	–	1142	1146
Valeurs observées..	$642^{6}\,4s$	–	–	$302^{7}\,0d$	$422^{7}\,0d$
	–	–	–	–	$840^{6}\,2$
	–	–	–	–	$1100^{6}\,1d$
	–	–	–	–	$1200\,0\,d$
Activité ...	Raman	Non	Raman	Raman	Raman et Infra.

TABLEAU II.

Valeurs des constantes de force (en 10^5 dyne/cm).

	k_1.	k_2.	g.	f.	h.
Auteur ...	3,7	5,7	0,30	0,22	0,06
Barriol ...	4,5	–	–	0,7	–
Matossi...	4,0	–	–	0,38	–

Pour obtenir une bonne concordance des valeurs calculées et expérimentales, nous proposons les valeurs des constantes de force données dans le tableau II, où figurent pour la comparaison les valeurs publiées par les autres chercheurs. Nos valeurs sont un peu moindres que les autres. Mais, malgré la simplicité de la fonction potentielle utilisée et l'approximation faite pour simplifier le calcul, la concordance des fréquences calculées et observées est aussi bonne.

Nous espérons que notre résultat apportera une contribution utile à la détermination des valeurs des constantes de force des silicates.

Manuscrit reçu le 27 novembre 1954.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] DENNISON D. M. — *Astroph. J.*, 1925, **62**, 84.
[2] SCHAFER C. — *Z. Physik*, 1930, **60**, 584.
[3] BARRIOL J. — *J. Physique Rad.*, 1946, **7**, 209.
[4] MATOSSI F. — *J. Chem., Phys.*, 1949, **17**, 679.
[5] WEILER J. — *Z. Physik*, 1933, **80**, 617.
[6] SIGNER R. et WEILER J. — *Helv. Chim. Acta*, 1933, **16** 115.
[7] HERZBERG G. — Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. Van Nostrand & Co, New-York, 1945.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 16, MAI 1955, PAGE 404.

ÉTUDE DE LA DÉSINTÉGRATION DU ^{103}Pd

Par P. AVIGNON, A. MICHALOWICZ et R. BOUCHEZ,

Institut du Radium, Laboratoire Curie, Université de Paris.

Sommaire. — La désintégration du ^{103}Pd a été étudiée à l'aide d'un spectromètre β à lentille mince et d'un spectromètre γ à scintillations, particulièrement dans la région des faibles énergies. On a observé au spectromètre β, outre les raies Auger et les électrons de conversion K et L du γ de 40 keV, les électrons L d'un γ de 53 keV et les électrons $K + L$ d'un γ de 320 keV; au spectromètre γ, outre les raies K (Rh), on a observé les rayonnements γ de 40 keV ($1,7.10^{-3}$), 65 keV (3.10^{-5}), 300 keV ($\simeq 2.10^{-4}$), 365 keV ($\simeq 2.10^{-3}$), 498 keV ($3,6.10^{-4}$), mais pas de γ de 53 keV. — Les résultats permettent de déterminer, pour la transition de 40 keV, $\alpha_K \simeq 40$ et $\alpha_L \simeq 470$; de préciser les caractéristiques des captures K du ^{103}Pd : vers le niveau de 40 keV$\left(\frac{7}{2}+\right)$ [$I = 0,9$; $f.t \simeq 10^6$], vers le niveau de 53 keV [$I = 0,10$; $f.t \simeq 8.10^5$], vers le niveau de 300 keV [$I = 2.10^{-4}$; $f.t \simeq 10^9$]; vers le niveau de 365 keV [$I = 3.10^{-3}$; $f.t \simeq 5.10^7$], vers le niveau de 538 keV [$I = 4.10^{-4}$; $f.t \simeq 10^5$].

Les captures vers le 300 et le 365 keV sont vraisemblablement interdites d'ordre 1 avec $\Delta J = 2$ et $\Delta J = 1$. La transition de 53 keV$\left(\frac{9}{2}+\right)$ reste difficile à interpréter.

1. **Introduction**. — Le but initial de cette étude était la détermination de l'énergie maximum disponible au cours de la transition du ^{103}Pd à l'état fondamental du ^{103}Rh. Pour obtenir la valeur de cette énergie on a utilisé plusieurs méthodes : d'une part l'étude statistique de l'énergie de liaison des noyaux [1], d'autre part la mesure du rapport d'embranchement $\frac{\text{capture } K}{\text{capture } L}$ de la transition supposée simple du ^{103}Pd à l'état isomérique du ^{103}Rh de 57 mn [2], enfin la mesure de l'énergie maximum des photons de freinage accompagnant la capture K.

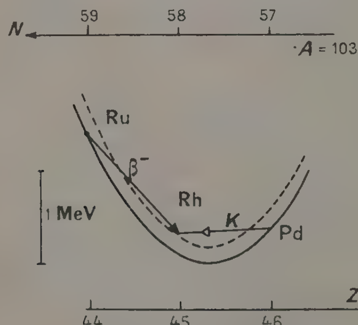


Fig. 1. — Structure fine de la parabole $A = 103$ ($Z_A = 45,35$, $B_A \simeq 1,7$ MeV, $\varepsilon_A \simeq 0,2$ MeV).

L'énergie de la transition Ru → Rh étant 1260 keV, celle de la transition Pd → Rh serait environ 100 keV, ce qui donne 600 keV comme énergie maximum disponible lors de la désintégration par capture de ^{103}Pd.

La première méthode empirique, basée sur l'étude de l'effet de la structure nucléaire sur la loi statistique de l'énergie de liaison [1] avait donné (*fig.* 1) une énergie totale de transition d'environ 600 keV.

La seconde méthode utilisée par P. Avignon [2] à l'aide d'un compteur proportionnel, avait donné une énergie de transition d'environ 40 keV en supposant la capture simple et la transition correspondante comme permise. Ce résultat, assez différent de la valeur prévue par la première méthode nous a amené à redéterminer l'énergie maximum par l'étude du freinage interne du ^{103}Pd.

Cette troisième méthode était en cours lorsque

nous avons reçu les premiers résultats du groupe d'Utrecht [3] obtenus à l'aide d'un spectromètre à scintillations (INa à un seul cristal). Les résultats de ces auteurs indiquaient essentiellement que la capture n'était pas simple, qu'il existait des rayonnements γ de faible intensité comparable à celle du rayonnement γ continu du freinage interne et que l'énergie disponible au cours de la transition était environ 500 keV.

Nous avons repris nos expériences avec des sources plus intenses, d'une part à l'aide d'un spectromètre γ à scintillations étalonné et de bonne résolution que nous avions déjà utilisé précédemment [4], [5], d'autre part à l'aide du spectromètre à lentille mince magnétique construit par Y. Deschamps et P. Avignon au laboratoire [6]. Nous avons pu effectuer cette étude grâce aux sources très intenses, de l'ordre de 1 mC, obtenues à partir de la réaction ^{103}Rh $(d, 2n)$ au synchro-cyclotron Philips d'Amsterdam [1]. Les purifications des sources ont été effectuées par M. Lederer, de notre Laboratoire (annexe d'Arcueil) en utilisant la chromatographie sur papier [7].

2. Étude des rayonnements γ émis par ^{103}Pd. — L'étude a été effectuée à l'aide d'un spectromètre γ

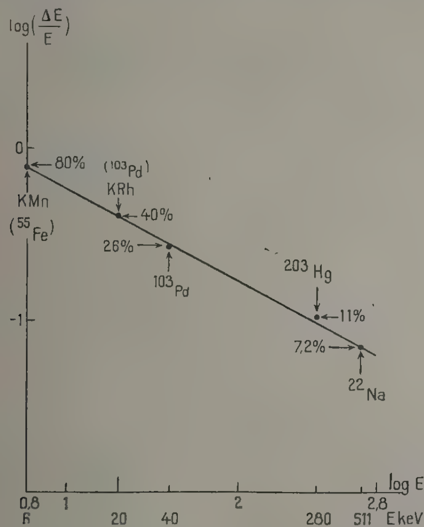


Fig. 2. — Résolution du spectromètre à scintillations en fonction de l'énergie du rayonnement.

à INa, associé à un phototube E.M.I. 6.262, dont la résolution en fonction de l'énergie (*fig.* 2) 7,5 pour 100 pour 511 keV, correspondait à environ 1,6 photoélectron par kiloélectron-volt abandonné dans le cristal. Le cristal utilisé, d'épaisseur 2 cm et couvert d'un

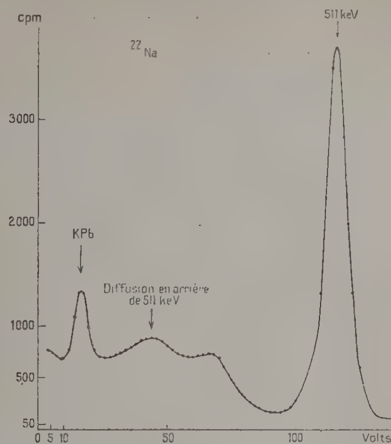


Fig. 3. — Spectre du rayonnement d'annihilation du ^{22}Na. Les positons sont annihilés dans le plomb et les raies caractéristiques K du Pb sont excités par les rayonnements du ^{22}Na.

écran de 20 μ Al permettait d'étudier des rayonnements γ de faible énergie, le bruit de fond du spectromètre étant inférieur à 2 keV. Le rendement du

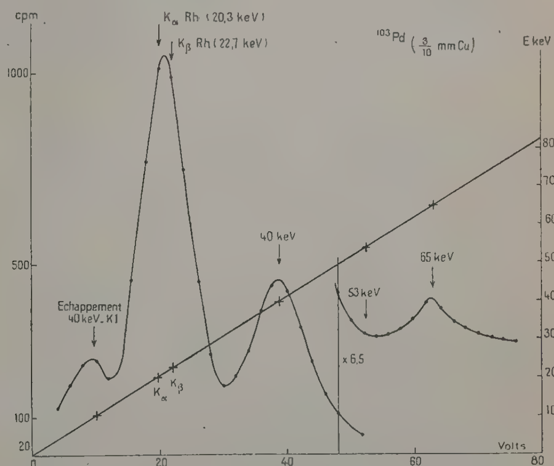
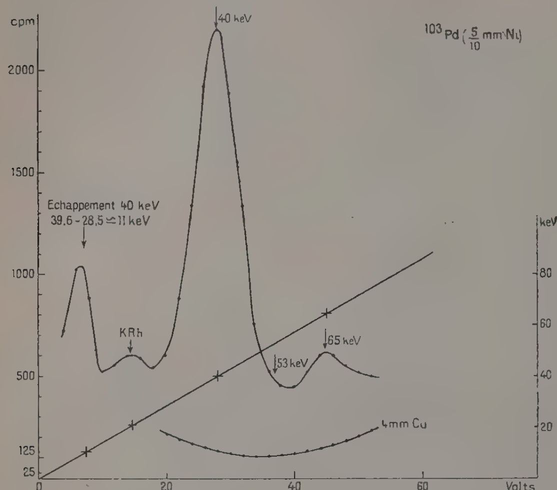


Fig. 4. — Spectre du rayonnement X et γ du ^{103}Pd de 20 à 80 keV obtenu au compteur à scintillations. Un écran de 3/10e mm Cu permet d'obtenir à la même échelle les raies X de 20 keV et la raie de 40 keV. On voit nettement la raie de 65 keV, par contre aucune raie de 53 keV n'est observée.

compteur en fonction de l'énergie a été déterminé comme précédemment [8], en utilisant la surface du pic photoélectrique, en tenant compte en outre

(1) Nous remercions vivement le Professeur A.H.W. Aten Jr. pour l'intérêt qu'il a bien voulu prendre à ce travail et pour les nombreuses irradiations qu'il nous a obligeamment effectuées.

du rapport entre les surfaces du pic photoélectrique et de la distribution Compton (note en bas du tableau I). Nous avons indiqué (*fig.* 3) le spectre du rayonnement d'annihilation du ^{22}Na utilisé dans l'étalonnage du spectromètre.



Fir. 5. — Spectre analogue à celui de la figure 4, mais obtenu avec un écran de 5/10e mm Ni arrêtant pratiquement le rayonnement X(*K Rh*) et permettant d'observer plus nettement le rayonnement de 40 keV).

Avec un écran de 4 mm Cu, le rayonnement de 65 keV est absorbé; la disparition correspondante du pic à 65 keV indique qu'il s'agit d'un rayonnement réel et non d'un pic de diffusion.

Les résultats sont résumés dans les tableaux I et II et comparés à ceux obtenus par le groupe d'Utrecht. Les principaux spectres obtenus sont représentés figures 4, 5 et 6.

3. Étude des électrons émis par ^{103}Pd. —

3.1. Caractéristiques du spectromètre a lentille mince. — Le spectre des électrons a été obtenu à l'aide d'une petite lentille mince à focalisation annulaire possédant un pouvoir séparateur de l'ordre de 3 à 5 pour 100. Les électrons étaient détectés par un compteur à scintillations (E.M.I. 6.262) à cristal d'anthracène. Le courant électrique dans les bobines de la lentille était stabilisé électroniquement à mieux de 10^{-3}. L'étalonnage de l'énergie des électrons en fonction de l'intensité du courant a été effectué à l'aide des raies principales du dépôt actif de Th en utilisant les valeurs d'Arnoult [10]. L'intensité relative des électrons est obtenue en supposant qu'une raie est linéaire du côté des grandes énergies et exponentielle du côté des énergies faibles; en particulier, l'étude de la forme des raies de conversion de ^{113}Sn et Ra*D* a donné un bon accord avec cette hypothèse.

Tableau I.

Rendement du spectromètre à scintillations.

W_γ (keV).	ε_γ canalisé.	ε_γ non canalisé.	ρ_p.	ε_p.
20 (*).....	1,0	1,0	1,0	1,0
40.........	1,0	1,0	0,88	0,88
65.........	1,0	1,0	0,92	0,92
295........	0,69	0,40	0,60	0,24
359........	0,60	0,35	0,57	0,20
498........	0,48	0,26	0,47	0,12

(*) Le spectre *K* comprend K_α Rh (88 pour 100) 20,3 keV et K_β Rh (12 pour 100) 22,7 keV. On doit en tenir compte pour l'absorption dans les écrans de Ni par exemple.

Remarque. — Le nombre n_0 de photons d'énergie W_γ émis par seconde s'obtient à partir du nombre d'impulsions n compris dans le photopic : $n = n_0 R_P$; R_P étant le rendement du spectromètre pour W_γ correspondant au photopic avec

$$R_P = \frac{\Omega}{4\pi}\varepsilon_\gamma \rho_p.$$

On appelle ε_γ l'efficacité totale pour W_γ et $\varepsilon_p = \varepsilon_\gamma \rho_p$, l'efficacité si l'on considère uniquement le photopic. Pour les énergies comprises entre la discontinuité *K* de l'iode ($\simeq$ 33,2 keV) et environ 80 keV, une fraction des photons donne des impulsions dans un pic décalé environ de 28,5 keV (K_α *I*) et le pourcentage ρ_P des impulsions dans le photopic est inférieur à l'unité. Pour les énergies au-dessus de 150 keV environ, pour notre cristal, l'effet Compton diminue de plus en plus ρ_p. On détermine ε_γ, en tenant compte de l'absorption du rayonnement d'énergie W_γ dans le cristal; pour $W_\gamma \lesssim 150$ keV, l'absorption est pratiquement complète et $\varepsilon_\gamma \simeq 1$; au-delà de 150 keV, ε_γ diminue rapidement. Cette analyse est valable pour un rayonnement canalisé ne touchant pas les bords du cristal cylindrique; mais lorsqu'on ne canalise pas (c'est le cas dans nos expériences sur ^{103}Pd), l'absorption relative du rayonnement γ pour les grandes énergies est évidemment plus faible. Cet effet d'angle solide est important et atteint plus de 40 pour 100 pour 500 keV.

Tableau II.

Les rayonnements X *et* γ *dans* ^{103}Pd
(*spectromètre à scintillations*).

Rayonnements X et γ.	E_γ (keV) Utrecht.	E_γ (keV) Paris.	Intensité relative (*).
K { K_α Rh.	–	(20,3 keV)	1
K { K_β Rh.	–	(22,7 keV)	
40........	–	$40 \pm 0{,}5$	$(2{,}1 \pm 0{,}2).10^{-3}$
53........	–	–	$\lesssim 5.10^{-6}$
65........	Pas observé	65 ± 1	$(4 \pm 0{,}6).10^{-5}$
(260).....	262 ± 15	Pas observé	–
299.......	305 ± 8	298 ± 2	$(3 \pm 0{,}3).10^{-4}$
324......	Pas observé	$\simeq 330$	$\simeq 10^{-4}$
364......	367 ± 6	362 ± 3	$(21 \pm 4).10^{-4}$
498(**)...	503 ± 8	498 ± 4	$(4{,}5 \pm 0{,}5).10^{-4}$

(*) On a pris pour unité, l'intensité du rayonnement *K* de 20 keV.

(**) Mesure précise de la raie de 498 keV provenant de la désintégration du ^{103}Ru ($497{,}9 \pm 0{,}8$) (A. W. Knudsen, *Phys. Rev.*, 1952, 86, 571 L).

TABLEAU III.

Raies d'électrons dans ^{103}Pd

(*spectromètre à lentille magnétique*).

Énergie des électrons (keV).	Intensité relative (*).	Résultats (**) de Cork (^{103}Ru) (keV).	Interprétation.	Energie du rayonnement γ (keV).
6,2.......... 7,0..........	$(27 \pm 2).10^{-2}$	16,2	Auger $K-2L$	-
		-	K	40,2
9,5 ± 0,2....	$(10 \pm 1).10^{-2}$	19,1	Auger $K-L-M$	-
~ 30........	$\simeq 7.10^{-2}$	29,8	K	53,0
7,2 ± 0,1...	1	36,7	L	40,2
	-	39,0	M	(39,6)(**)
	-	39,5	N	(39,6)(**)
9,7 ± 0,2...	$(8,3 \pm 0,5).10^{-2}$	49,7	L	53,0
	-	272	K	(295)(**)
01 ± 2.......	$(1,5 \pm 0,3).10^{-3}$	-	$K + L$	324

(*) On a pris pour unité l'intensité de la raie L du 40 keV, c'est 10 pour 100 près l'intensité par désintégration.

(**) Obtenus à partir de la désintégration du ^{103}Ru. Cork a mis n outre en évidence des électrons de conversion des rayonnements γ le 498 et 611 keV. A partir du ^{103}Pd, le 498 keV est très peu intense $\simeq 3.10^{-4}$ au lieu de 93 pour 100) et les électrons de conversion ne ont pas visibles; en outre, le 611 keV n'est pas excité lors de la désintégration du ^{103}Pd.

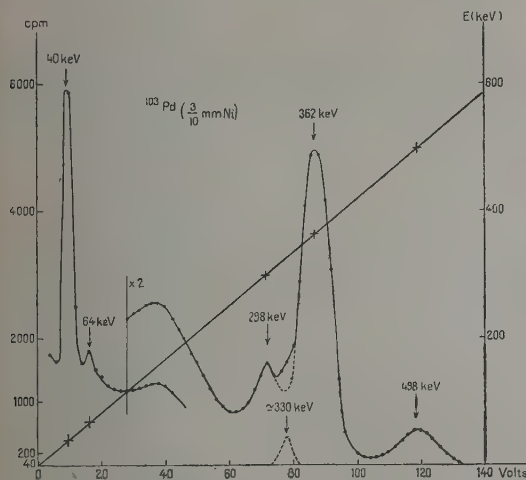


Fig. 6. — Spectre du rayonnement γ du ^{103}Pd analogue à celui obtenu par le groupe d'Utrecht, mais comprenant en outre les rayonnements 40 et 65 keV, ce qui permet un étalonnage direct en énergie et en intensité.

3.2. RÉSULTATS. — Les raies électroniques que que nous avons observées sont indiquées dans le tableau III et comparées avec celles obtenues par Cork à partir de la désintégration du ^{103}Ru [11]. Les principaux spectres des électrons obtenus sont représentés figure 7, *a*, *b*, *c*. A partir des faibles énergies, on observe (*fig.* 7*a*) d'abord un groupe complexe d'électrons entre 16 et 20 keV comprenant les électrons Auger $K-2L$ entre 16,2 et 17,0 keV

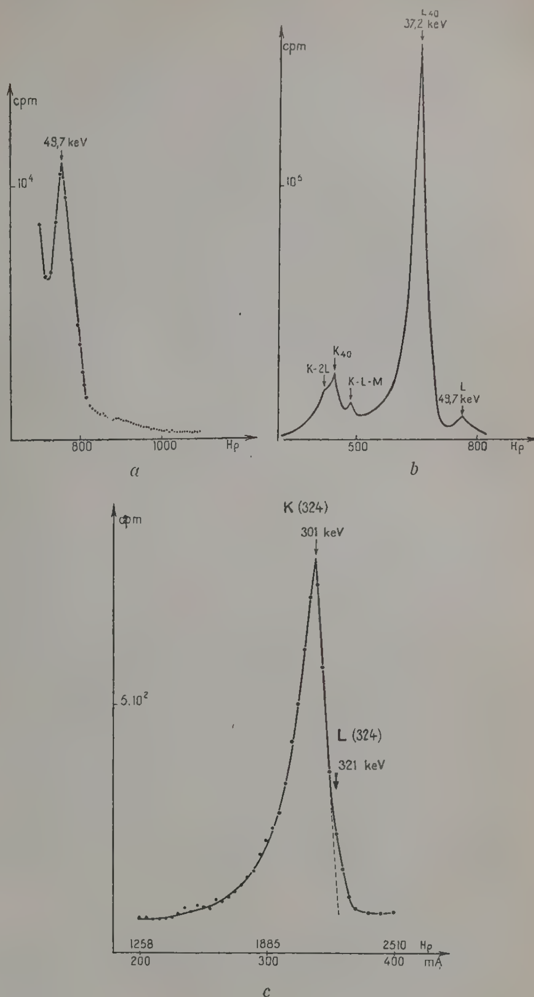


Fig. 7.

a. Détail du pic de conversion L du 53,0 keV.

b. Spectre des électrons Auger et de conversion interne observés dans la désintégration du ^{103}Pd à l'aide d'un spectromètre à lentille magnétique mince, et utilisant comme détecteur un compteur à scintillations à cristal d'anthracène. On observe les électrons Auger du Rh $K-2L$ (16,5 keV), $K-L-M$ (19,5 keV), les électrons de conversion K et L du rayonnement de 40 keV et les électrons de conversion L du rayonnement de 53,0 keV.

c. Groupe des électrons de conversion vers 300 keV.

et les électrons K de conversion interne du rayonnement γ de 40 keV situés vers 17 keV. Les électrons Auger K, L, M (20 keV) sont ensuite nettement visibles; la mesure de leur intensité permet de déterminer la contribution des électrons Auger $K-2L$ dans

le groupe précédent entre 16 et 17 keV on a utilisé comme rapport des intensités des électrons Auger $K-2L$ à $K-L-M$ la valeur 2 environ pour Ag déterminée par Huber [12]. Après la raie électronique principale correspondant aux électrons L de conversion du 40 keV, il apparaît très nettement une raie de 49,7 keV correspondant vraisemblablement aux électrons L du rayonnement de 53,0 keV. S'il s'agissait d'électrons K d'un rayonnement plus énergique, on devrait apercevoir la raie L, or une analyse détaillée de la région entre 60 et 80 keV n'a rien montré, et s'il existait une autre raie son intensité d'après les résultats expérimentaux devrait être au plus égale au 1/100ᵉ de celle de la raie de 49,7 keV (*fig.* 7*b*). Les électrons K de conversion du 53 keV ne sont pas visibles sur le spectre, mais apparaissent quand on analyse la portion exponentielle de la raie L de 40 keV. Ce rayonnement γ de 53 keV signalé par Cork [11] dans la désintégration du ^{103}Ru n'avait pas encore été observé dans le ^{103}Pd.

Enfin (*fig.* 7*c*), il existe un autre groupe d'électrons vers 305 keV, de faible intensité ($\simeq 5.10^{-3}$ de la raie de 37 keV), qui présente une largeur anormalement grande pour une raie simple et dont le côté des grandes énergies n'est pas rigoureusement linéaire. La décroissance de ce groupe électronique suivi pendant une vingtaine de jours donne une période 17 jours coïncidant bien avec celle du ^{103}Pd. Il s'agit donc au moins de deux raies qui n'ont pu être séparées par notre spectromètre : le pic principal étant situé à 301 keV et la cassure de la partie linéaire vers 320 keV. Il semble raisonnable d'interpréter ce groupe d'électrons comme la conversion K et L du rayonnement γ de 324 keV environ observé au spectromètre à scintillations.

4. **Conclusions.** — 4.1. Énergie de la transition ^{103}Pd → ^{103}Rh : Rapport d'embranchement $\frac{P_L}{P_K}$. La détermination de l'énergie maximum disponible dans la capture K du ^{103}Pd, à l'aide de l'étude du spectre de photons de freinage interne, est rendue difficile par suite de la complexité du schéma de désintégration (*fig.* 8) et la présence de nombreux rayonnements γ de faible intensité. Toutefois on peut obtenir une indication de cette énergie maximum, soit en analysant le spectre total du rayonnement γ obtenu au compteur à scintillations, soit en tenant compte du fait que le rayonnement de 498 keV apparaît tandis qu'on n'observe pas celui de 611 keV. D'une part l'analyse détaillée du spectre, effectuée par le groupe d'Utrecht [3] semble indiquer que l'énergie maximum du rayonnement de freinage correspondant à la capture K principale se trouve vers 490 keV. Cette valeur permettrait d'aboutir au niveau émettant le 498 keV uniquement par capture L (²) et donnerait comme différence d'énergie entre les niveaux nucléaires ^{103}Pd et ^{103}Rh environ 20 keV. D'autre part, la seconde estimation conduit à une différence d'énergie comprise entre 10 et 100 keV.

L'accord avec la valeur (environ 100 keV) déduite de l'analyse des paraboles d'énergie est donc maintenant satisfaisant; cette méthode ne permettant pas d'obtenir dans le meilleur des cas, une précision supérieure à 100 keV.

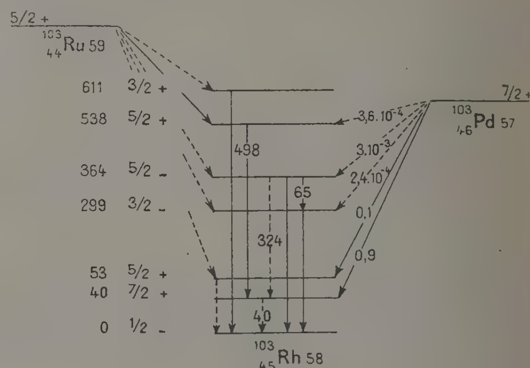


Fig. 8.

Par contre, ce résultat est en désaccord avec celui obtenu par l'un de nous (³) [2] au cours de l'étude du ^{103}Pd au compteur proportionnel. Dans cette étude, l'énergie de transition avait été déduite du rapport d'embranchement $\frac{P_L}{P_K}$; ce rapport avait été obtenu à partir des intensités observées des électrons Auger et des photons K. Or, par suite de l'insuffisance du champ magnétique dans lequel se trouvait le compteur proportionnel, des corrections importantes devaient être effectuées pour les photons à partir de 15 keV; en particulier à 20 keV pour le rayonnement KRh l'efficacité du compteur proportionnel a été considérablement surestimée. Il en résulte que la proportion de capture K est plus importante que celle précédemment indiquée : soit environ 0,9 au lieu de 0,6 environ. A partir des expériences actuelles, on peut aussi approcher cette valeur du rapport $\frac{P_L}{P_K}$, toutefois par suite de la difficulté d'estimer l'intensité des électrons Auger $K-2L$ groupés avec les électrons de conversion du 40 keV on ne peut obtenir une grande précision. On trouve que la proportion de capture K est environ 0,9. En effet,

(²) On pourrait confirmer cette indication en étudiant les coïncidences $K-\gamma$ dans le ^{103}Pd.

(³) La valeur obtenue dans la référence [2] pour l'énergie maximum disponible au cours de la capture, environ 40 keV, conduirait à une différence négative d'énergie entre les niveaux nucléaires de — 450 keV environ.

d'après le spectre électronique, les raies Auger $K—2L$ et $K—L—M$ ont une intensité d'environ 0,24 par désintégration; cette valeur permet de remonter au nombre d'excitation K en utilisant le rendement Auger égal à 0,22 pour $Z = 45$. Ce nombre d'excitation K est aussi égal, au facteur W_K de fluorescence près, au nombre n_K de photons KRh (20 keV) par désintégration déduite du spectre du rayonnement γ au compteur à scintillations. Ces photons KRh proviennent principalement de la capture K et de la conversion K des rayonnements de 40 et 53 keV

$$n_K = \left(\frac{P_K}{P_L + P_K} + \sum \frac{\alpha_K}{1+\alpha}\right) W_K;$$

les coefficients de conversion sont donnés dans le tableau IV et l'on a supposé en première approximation que

$$\left(\frac{\alpha_K + \alpha_L}{1+\alpha}\right)_{40} + \left(\frac{\alpha_K + \alpha_L}{1+\alpha}\right)_{53} \sim 1.$$

Il en résulte que

$$\frac{P_K}{P_L + P_K} \sim 0,95$$

pour la proportion de capture K pour l'ensemble des transitions. C'est en première approximation le résultat attendu par la théorie. Cette proportion permet de donner pour le nombre de photons K par désintégration la valeur $n_K \simeq 0,80$ (tableau IV).

TABLEAU IV.

Niveaux du ^{103}Rh.

E_γ (keV).	N_γ(*).	N_K(*).	N_L(*).	α_K.	α_L.	$\frac{K}{L}$.
KRh ($\simeq$ 20).........	0,80	–	–	–	–	–
40..................	$1,7.10^{-3}$	$\simeq 7.10^{-2}$	0,80	40	470	$(9 \pm 1).10^{-2}$
53..................	$\lesssim 5.10^{-6}$	$\simeq 6.10^{-2}$	$6,6.10^{-2}$	$\gtrsim 10^4$	$\gtrsim 10^4$	$\simeq 0,9$
65..................	$3,2.10^{-5}$	–	$\lesssim 10^{-3}$	–	–	–
299..................	$2,4.10^{-4}$	–	–	–	–	–
324..................	$\simeq 10^{-4}$	10^{-3}	$\simeq 10^{-4}$	$\simeq 10$	$\simeq 1$	$\simeq 10$
364..................	$1,7.10^{-3}$	–	–	–	–	–
498..................	$3,6.10^{-4}$	–	–	$5,5.10^{-3}$(**)	–	7(**)
611..................	$\lesssim 10^{-6}$	–	–	–	–	–

(*) On a indiqué les nombres N_γ de photons, N_K et N_L d'électrons de conversion K et L rapportés à une désintégration, obtenus dans le présent travail.
(**) D'après Mei [18].

4.2. SCHÉMA DE DÉSINTÉGRATION DU ^{103}Pd. — A partir de nos résultats expérimentaux sur les rayonnements γ et électroniques, les caractéristiques des niveaux du ^{103}Rh sont indiquées dansl e tableau IV et le schéma de désintégration du ^{103}Pd sur la figure 8.

Le premier niveau de 56 mn correspond sans ambiguïté à $\frac{7}{2}+$ et la transition de 40 keV est E_3 comme l'a indiqué précédemment Cork [11]. Les expériences actuelles permettent de préciser $\frac{K}{L} = (9 \mp 1).10^{-2}$; la valeur empirique de $\frac{K}{L}$ pour une transition $E_3 \left(\frac{Z^2}{E} = 50,5 \text{ keV}^{-1}\right)$ est 0,08 d'après les courbes présentées par Wapstra et Sterk [13]. En outre, c'est la première expérience dans laquelle on met en évidence le rayonnement γ de 40 keV permettant de mesurer directement $\alpha_K = 40$ et $\alpha_L = 470$, en bon accord avec les valeurs théoriques de Rose [14] : $\alpha_3^K = 100$, $\alpha_3^L + \alpha_5^L = 310$.

Les 3e et 4e niveaux de 299 et 364 keV sont sans ambiguïté des niveaux de rotation $\frac{3}{2}$ — et $\frac{5}{2}$ — comme Heydenburg et Temmer [15] l'ont récemment montré ([4]) à partir d'expériences d'excitation coulombienne à l'aide de particules α de 6,0 MeV sur ^{103}Rh. Ces rayonnements γ ont été observés dans la désintégration du ^{103}Pd par le groupe d'Utrecht [3] avec une intensité un peu plus faible que la nôtre (tableau IV) et tout récemment [16] dans la désintégration du ^{103}Ru.

A partir des intensités absolues des transitions par capture aboutissant à ces niveaux de rotation, on calcule que les valeurs des produits fT pour les transitions par capture K sont respectivement :

$$^{103}\text{Pd} \xrightarrow{K} {}^{103}\text{Rh}^*(299 \text{ keV}): \quad fT_4 \simeq 10^9 \text{ s},$$

$$^{103}\text{Pd} \xrightarrow{K} {}^{103}\text{Rh}^*(364 \text{ keV}): \quad fT_5 \simeq 5.10^7 \text{ s}.$$

Ces valeurs semblent indiquer que ces transitions sont une fois interdites (changement de parité) avec $\Delta J = 2$ pour $fT_4 = 10^9$ s et $\Delta J = 1$ pour $fT_5 = 5.10^7$ s.

L'étude statistique des transitions β une fois

([4]) Les auteurs désirent remercier le Dr Temmer pour la communication de ces résultats avant publication.

interdites (A impair) récemment effectuée par King et Peaslee [17], en faveur d'une telle interprétation et conduirait à supposer que le ^{103}Pd est un état $\frac{7}{2}+$ en accord avec le modèle en couche : le 57e neutron se situant su $g_{\frac{7}{2}}$.

Il en résulte que la transition principale (90 pour 100) vers l'état isomérique de 40 keV du ^{103}Rh possèderait une valeur du produit $fT_2 \simeq 10^6$s qui la classerait normalement comme permise $\left(\frac{7}{2}+\to\frac{7}{2}+\right)$ mais défavorisée par l'isomérie de l'état final.

Le niveau de 538 keV est probablement excité par capture L uniquement comme l'indique Endt [3] : dans ce cas $fT_6^L \simeq 10^4$ s. Pour une capture K dans laquelle le neutrino emporterait seulement 10 keV, on calcule que $fT_6^K \simeq 5.10^5$ s. De toute manière, la transition semble permise; le niveau de 538 keV est probablement $\frac{5}{2}+$, et se désexcite en émettant un rayonnement γ de 498 keV du type $E_2 + M_1$ vers l'état isomérique, comme l'indique [18] la valeur de $\frac{K}{L} \simeq 7$ et $\alpha_K \simeq 5.10^{-3}$ $\left(\frac{K}{L} \simeq 7\right.$ pour E_2, 10 pour M_1; α_K ne permet pas de distinguer entre E_2 ou $\left.M_1\right)$.

Enfin le niveau de 53 keV amène quelques difficultés. Il semble, d'après l'étude des électrons, que la raie de 49,7 keV ($6,6.10^{-2}$) corresponde à la conversion L d'un rayonnement γ de 53 keV, non observé (5.10^{-6}) au spectromètre à scintillations. Ceci conduit à supposer que 10 pour 100 des désintégrations par capture aboutissent à ce niveau : la valeur du produit $fT_3 \simeq 8.10^5$ s suppose que la transition vers le niveau de 53 keV est permise et il semble naturel de lui attribuer $\frac{9}{2}+$, d'après le modèle en couches le 45e proton pouvant se placer sur $g_{\frac{9}{2}}$. Cette hypothèse est en contradiction avec celle de Cork [11] mais pourrait expliquer la valeur élevée de α_K au moins de l'ordre de 10^4 d'après nos expériences ($\alpha^k \simeq 5.10^3$); en outre $\frac{K}{L} \simeq 0,9$ n'est pas loin de la valeur empirique [13] égale à 0,5 environ. Par contre, une telle suggestion n'est pas en accord avec les résultats de Cork [11] sur le ^{103}Ru et en particulier avec ceux récents obtenus (5) par Endt [16]. Avec nos hypothèses, on ne comprend pas pourquoi la transition β vers l'état isomérique n'a pas lieu. En l'absence d'autres renseignements sur ce niveau, nous n'avons pas cherché à préciser davantage le schéma de désintégration.

Signalons une autre difficulté provenant du rayonnement γ de 324 keV qui devrait correspondre à la transition entre le niveau $\frac{5}{2}$ et l'état isomérique $\frac{7}{2}+$; le coefficient de conversion $\alpha_K \simeq 10$ ne peut s'accorder avec la valeur théorique, environ 0,8 pour un rayonnement M_2 ou E_3.

(5) Endt observe le rayonnement γ de 53 keV au spectromètre à scintillations; ceci conduirait à un coefficient de conversion α_K beaucoup plus petit que le nôtre.

Manuscrit reçu le 7 décembre 1954.

Note sur épreuve. — Les résultats récents de Saraf (*Phys. Rev.*, 97, 715), indiquant le γ 53 keV en cascade avec celui de 40 keV, ne changent pratiquement pas les caractéristiques de la capture du ^{103}Pd vers le 53 keV; la transition 53 keV correspondrait alors à $M1\left[\frac{9}{2}+\to\frac{7}{2}+\right]$ et aboutirait à l'état isomérique, mais ne serait toujours pas en accord avec la grande valeur $\alpha_K \geq 10^4$ d'après nos expériences.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Bouchez R., Robert J. et Tobailem J. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 281.
[2] Avignon P. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 637.
[3] Rietjens L. H. Th., Van den Boldt H. J. et Endt P. M. — *Physica*, 1954, **20**, 107.
[4] Michalowicz et Bouchez R. — *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, B. 35.
[5] Michalowicz A. et Bouchez R. — Freinage interne et ionisation atomique accompagnant l'émission β de ^{90}Y et RaE. Colloque C.N.R.S., Paris, juin 1954.
[6] Deschamps Y. et Avignon P. — *J. Physique Rad.* (en cours de publication).
[7] Lederer M. — *Anal. Chim. Acta*, 1953, **8**, 134.
[8] Michalowicz A. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 214.
[9] Avignon P. — Résultats en cours de publication.
[10] Arnoult. — *Thèse*, Paris, 1939.
[11] Cork J. M., Leblanc J. M., Strum F. B. et Nester W. H. — *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 574 (L.).
[12] Huber O., Humbel, Schneider et Shalit. — *Helv. Phys. Acta*, 1952, **25**, 3.
[13] Maeder D., Wapstra A. H., Nijgh G. J. et Ornstein L. Th. M. — *Physica*, 1954, **20**, 521.
[14] Rose M. E., Goertzel G. H. et Perry C. L. — *O.R.N.L.*, 1951, p. 1023.
Rose M. E., Goertzel G. H. et Swift C. — Résultats complémentaires non publiés (mars 1954).
[15] Temmer G. M. et Heydenburg N. P. — *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 861.
[16] de Raad B., Middelkoop W. C., Van Nooyen B. et Endt P. M. — *Physica*, 1955 (Communication privée du Dr Endt que nous remercions vivement).
[17] King R. W., Peaslee D. C. — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 1284.
[18] Mei J. Y., Huddleston C. M. et Mitchell Allan C. G. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 429.

FONCTION DE CORRÉLATION D'UNE VARIABLE QUANTIQUE

Par Y. AYANT,

Maître de conférence, Faculté des Sciences, Grenoble.

Sommaire. — Les théories des effets de relaxation dus au couplage spin-milieu dans les diverses techniques font apparaître une analogie entre une fonction aléatoire stationnaire du temps et une variable quantique, quand on a affaire à un grand nombre de systèmes, formant un ensemble de Gibbs. Pour préciser cette analogie, on essaie de définir l'analogue d'une fonction de corrélation pour une variable quantique. On montre que cette fonction s'avère commode pour la résolution de certains problèmes d'élargissement de raies.

1. **Définitions, propriétés immédiates** [1]. — Soit un ensemble de Gibbs de systèmes Σ, et une grandeur physique ξ de Σ. On désignera par H, ρ, $T(t)$ l'hamiltonien, l'opérateur densité et l'opérateur d'évolution de Σ

$$\rho = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right), \tag{1}$$

$$T(t) = \exp\left(-\frac{Ht}{i\hbar}\right). \tag{2}$$

A un instant donné, on peut définir facilement une fonction de distribution de ξ; par exemple, on a pour la fonction caractéristique,

$$G(z) = \mathrm{Tr}\,\rho \exp(i\xi z) \quad (^1).$$

Par contre, il est difficile de définir une fonction de distribution des valeurs de ξ à deux instants différents, ce qui rend l'analogie avec les fonctions aléatoires (F. A.) *a priori* peu maniable. Toutefois, en se laissant guider par l'intuition, on peut essayer de définir une fonction de corrélation (F. C.) de la manière suivante :

$$k(\tau) = \mathrm{Tr}\,\rho\,\xi^* \,T(\tau)^*\, \xi\, T(\tau) \tag{3}$$

obtenue par analogie avec l'expression habituelle [2]

$$k(\tau) = \overline{\xi(0)^*\, \xi(\tau)}. \tag{4}$$

On verra effectivement par la suite que (3) correspond étroitement à la F. C. d'une F. A.

On vérifie immédiatement que

$$k(-\tau) = k(\tau)^* \tag{5}$$

valable pour (3) et (4).

Si ξ est réel (c'est-à-dire hermitique), cas auquel nous nous bornerons en général par la suite, on a

$$k(0) = \overline{\xi^2} \quad \text{pour (3) et (4)}.$$

Si Σ a un spectre de niveaux discrets, désignés par a, b, ...

$$k(\tau) = \sum_{ab} \rho_a \left|(b|\xi|a)\right|^2 \exp(i\omega_{ba}\tau), \tag{6}$$

où

$$\hbar\omega_{ba} = E_b - E_a.$$

Sur (6), nous voyons que $k(\tau)$ est généralement complexe, à la différence de la F. C. d'une F. A. réelle.

Densité spectrale (D. S.). — On la définira par les relations

$$\left.\begin{aligned} J(\omega) &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\tau\; k(\tau)\; e^{-i\omega\tau}, \\ k(\tau) &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, J(\omega)\, e^{i\omega\tau}. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Compte tenu de (6), nous trouverons que

$$J(\omega) = \sum_{ab} \rho_a \left|(b|\xi|a)\right|^2 \delta(\omega - \omega_{ba}); \tag{8}$$

J est donc une fonction impropre, au sens de Dirac, à moins que Σ ne soit doué d'un spectre de niveaux continu. Il est alors facile de transformer (8) en introduisant la densité de niveaux $D(E)$

$$\left.\begin{aligned} J(\omega) &= \int dE\, D(E)\, D(E') \left|(E'|\xi|E)\right|^2 e^{-\frac{E}{kT}}, \\ E' &= E + \hbar\omega, \\ Z &= \int dE\, D(E)\, e^{-\frac{E}{kT}}. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

On constate que J est une fonction réelle [ce qui ressort de (5)], et positive, comme le sont les D. S. usuelles. *Mais elle n'est pas paire.* Toutefois, si ξ est réel, $J(-\omega)$ et $J(\omega)$ sont liés par une relation très simple

$$J(-\omega) = J(\omega)\, e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \tag{10}$$

facile à vérifier sur (8), par exemple.

Notons que si $\hbar\omega < kT$, J est en 1re approxima-

(1) Tr désigne la somme diagonale d'une matrice $\sum_i A_{ii}$.

tion pair. La formule (10) recevra son interprétation plus loin.

Il faut remarquer que, dans le cas continu, $J(\omega)$ devenant une « bonne fonction », $k(\tau)$ tend vers une limite quand $\tau \to \infty$, alors que dans le cas discret, elle présente des oscillations non amorties, allant à l'infini. Dans le cas continu, nous pouvons donc parler d'un temps de corrélation τ_c de ξ.

2. **Problèmes de transitions.** — Soit un système S, à niveaux discrets, perturbé par un couplage $\alpha\xi$, où α est une variable de S, ξ une variable extérieure. Nous voulons calculer la probabilité $\omega_{f,i}(t)$ d'avoir fait une transition $i \to f$ entre les temps o et t.

1° ξ EST UNE F. A. DU TEMPS, $\xi(t)$. — Appliquant le calcul de perturbation au 1er ordre, nous avons

$$\varpi_{f,i}(t) = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t \mathrm{d}t' \left|(f|\alpha|i)\right|^2 \xi(t')\, e^{i\omega_{f,i}t'}\right|^2,$$

d'où

$$\dot\varpi_{f,i}(t) = \frac{2}{\hbar^2} Re\int_0^t \mathrm{d}t'\, e^{i\omega_{fi}(t-t')} k(t-t'), \tag{11}$$

où $k(\tau)$ est la F. C. (ordinaire) de $\xi(t)$.

Quand $t \gg \tau_c$, temps de corrélation de ξ, on voit que

$$\dot\varpi_{f,i}(t) \to \frac{2}{\hbar^2} Re\int_0^\infty \mathrm{d}\tau\, e^{i\omega_{fi}\tau} k(\tau) = \frac{2\pi}{\hbar^2} J(-\omega_{fi}). \tag{12}$$

C'est la probabilité de transition par unité de temps $W_{f,i}$.

Quand on raisonne en termes d'ensemble, on a un ensemble pur au temps $t = o$, et l'on peut montrer que l'on ne peut parler de populations des niveaux i et f, qu'après un temps supérieur à τ_c (Le « brouillage des phases » n'a lieu qu'à partir de ce moment-là.) Ceci montre que l'usage du calcul de perturbation est valable si

$$W_{f,i}\tau_c \leqslant 1. \tag{13}$$

2° ξ EST UNE VARIABLE QUANTIQUE APPARTENANT AU SYSTÈME Σ. — On calculera d'abord la probabilité d'une transition $i \to f$, $a \to b$ (a, b, ... désignent les niveaux de Σ)

$$\varpi_{f,i}^{b,a}(t) = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t \mathrm{d}t'\, e^{i\omega_{fi}t'} e^{i\omega_{ba}t'} (f|\alpha|i)(b|\xi|a)\right|^2.$$

On somme d'abord sur tous les b, puis sur tous les a, en supposant qu'initialement on a affaire à un ensemble de Gibbs des Σ

$$\varpi_{f,i}(t) = \sum_{a,b} \rho_a \varpi_{f,i}^{b,a}(t),$$

$$\dot\varpi_{f,i}(t) = \frac{2}{\hbar^2}\left|(f|\alpha|i)\right|^2 \times Re\sum_{a,b}\int_0^t \mathrm{d}t'\, e^{i\omega_{f,i}(t-t')+i\omega_{ba}(t-t')} \times |(b|\xi|a)|^2. \tag{14}$$

Compte tenu de (6), (14) devient

$$\dot\varpi_{f,i}(t) = \frac{2}{\hbar^2}\left|(f|\alpha|i)\right|^2 \times \mathrm{Re}\int_0^t dt'\, e^{i\omega_{fi}(t-t')} k(t-t'), \tag{15}$$

c'est-à-dire la relation (11), mais où $k(\tau)$ est maintenant la F. C. de la variable quantique ξ. Ceci montre que notre choix de $k(\tau)$ (3) est heureux. De (15), on déduit qu'il existe une probabilité de transition par unité de temps $W_{f,i}$, quand Σ est doué d'un spectre de niveaux continu, et l'on a évidemment

$$W_{f,i} = \frac{2\pi}{\hbar^2} J(-\omega_{fi}). \tag{16}$$

Compte tenu de (10), nous trouvons que

$$W_{f,i}\, e^{-\frac{E_i}{kT}} = W_{i,f}\, e^{-\frac{E_f}{kT}}. \tag{17}$$

Ainsi, la non-parité de J a un sens physique; elle entraîne l'existence des facteurs d'Einstein nécessaire pour que les populations des niveaux atteignent les valeurs de Boltzmann qui, par contre, n'apparaissent pas si ξ est une F.A.

3. **Application aux problèmes d'élargissement.** — Considérons un système Σ perturbé par un couplage avec un milieu. Nous pouvons décrire ce couplage par un terme F.A. du temps dans l'hamiltonien H de Σ. Autrement dit, nous nous proposons d'étudier un système dont l'hamiltonien est une fonction aléatoire stationnaire du temps, $H(t)$. Soit une variable de Σ ; on peut étendre la définition (3) sous la forme

$$k(\tau) = \mathrm{Tr}\,\rho\xi^* T(\tau)^* \xi\, T(\tau). \tag{18}$$

En effet, pour τ fixé, $T(\tau)$ devient une matrice dont les éléments sont des variables aléatoires; la moyenne porte là-dessus. On démontre la validité de (18), sous la condition que les énergies mises en jeu soient faibles devant kT; avec cette hypothèse, $\rho = \frac{1}{Z}$.

Nous allons examiner le cas important où

$$H = H^{(0)} + H^{(1)}(t), \qquad \text{avec} \quad \overline{H^{(1)}(t)} = o. \tag{19}$$

Cela correspond, par exemple, au couplage d'un spin avec le milieu. Notons tout de suite qu'il n'y a pas à supposer que $H^{(1)} \ll H^{(0)}$. Nous verrons plus loin que la condition requise pour la validité de notre méthode fait intervenir le temps de corrélation τ_c de $H^{(1)}(t)$ et est très analogue à la condition (13). Ceci rend ainsi la méthode applicable à un problème tel que l'interaction spin-milieu par couplage quadrupolaire dans la résonance magnétique d'un liquide, où l'interaction spin-milieu peut être beaucoup plus forte que le couplage magnétique directeur.

Pour le calcul de $k(\tau)$, il nous faut donc connaître

les quantités

$$\overline{(b \mid T(t)^{\star} \mid \beta)(\alpha \mid T(t) \mid a)}. \qquad (20)$$

Le calcul des perturbations nous permet l'évaluation de ces termes, si t obéit à la condition

$$\tau_c \ll t \ll t_0,$$

où τ_c est le temps de corrélation de $H^{(1)}(t)$ (considéré comme F. A.) et t_0 le temps à partir duquel l'approximation qui est à la base du calcul de perturbation au 1er ordre n'est plus valable. En ordre de grandeur, $t_0 \sim \frac{1}{\Delta\omega}$, $\Delta\omega$ étant la largeur des raies; donc, la condition nécessaire à la validité des calculs ultérieurs est

$$\tau_c \, \Delta\omega \ll 1.$$

1° Cas ou $\alpha \neq a$, $\beta \neq b$. On sait que

$$(\alpha \mid T(t) \mid a) = \frac{1}{i\hbar} e^{\frac{E_a t}{i\hbar}} \int_0^t dt' \, e^{i\omega_{\alpha a} t'} (\alpha \mid H^{(1)}(t') \mid a). \qquad (21)$$

Posons

$$\overline{(b \mid T^{\star}(t) \mid \beta)(\alpha \mid T(t) \mid a)} = \frac{1}{\hbar^2} e^{i\omega_{\beta\alpha} t} V^{\beta\alpha}_{ba}(t). \qquad (22)$$

On voit que

$$\begin{aligned} \dot{V}^{\beta\alpha}_{ba}(t) = {} & e^{-i\omega_{\beta b} t} \int_0^t dt' \\ & \times e^{i\omega_{\alpha a} t'} \overline{(b \mid H^{(1)}(t) \mid \beta)(\alpha \mid H^{(1)}(t') \mid a)} \\ & + e^{i\omega_{\alpha a} t} \int_0^t dt' \\ & \times e^{-i\omega_{\beta b} t'} \overline{(b \mid H^{(1)}(t') \mid \beta)(\alpha \mid H^{(1)}(t) \mid a)}. \end{aligned} \qquad (23)$$

Sur (23), on voit tout de suite que $\dot{V}^{\beta\alpha}_{ba}(t)$ ne tendra vers une limite non nulle que si $\omega_{\alpha\beta} = \omega_{ba}$. Sinon, $\dot{V}$ oscillera en ayant une valeur moyenne nulle; donc pour $t \gg \tau_c$, seuls les termes obéissant à la condition $\omega_{\beta\alpha} = \omega_{ba}$ seront notables. Si nous introduisons la D.S. mixte de $\frac{(\alpha \mid H^{(1)}(t) \mid \alpha)}{\hbar}$ et $\frac{(\beta \mid H^{(1)}(t) \mid b)}{\hbar}$, soit $J^{\alpha\beta}_{ba}(\omega)$, on tire aisément de (23) que

$$\dot{V}^{\beta\alpha}_{ba}(t) \to 2\pi\hbar^2 J^{\beta\alpha}_{ba}(\omega_{ba}),$$

ce qui donne, finalement,

$$\overline{(b \mid T^{\star}(t) \mid \beta)(\alpha \mid T(t) \mid a)} = 2\pi J^{\beta\alpha}_{ba}(\omega_{\alpha a}) \, e^{i\omega_{\beta\alpha} t} t. \qquad (24)$$

2° Cas ou $\alpha = a$, $\beta = b$. — Nous adopterons la même méthode : un calcul de perturbation nous donne

$$(a \mid T(t) \mid a) = e^{\frac{E_a t}{i\hbar}} [1 - \varepsilon_a(t)], \qquad (25)$$

avec

$$\begin{aligned} \varepsilon_a(t) = {} & i\Phi_a(t) + \frac{\Phi^2_a(t)}{2} \\ & + \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \sum_{b \neq a} e^{-i\omega_{ba} t'} (a \mid H^{(1)}(t') \mid b) \\ & \times \int_0^{t'} dt'' \, e^{i\omega_{ba} t''} (b \mid H^{(1)}(t'') \mid a), \end{aligned} \qquad (26)$$

où

$$\hbar\Phi_a(t) = \int_0^t dt' (a \mid H^{(1)}(t') \mid a). \qquad (27)$$

Donc

$$\begin{aligned} & \overline{(b \mid T^{\star}(t) \mid b)(a \mid T(t) \mid a)} \\ & \quad = e^{i\omega_{ba} t} \left(1 - \overline{\varepsilon_a(t)} - \overline{\varepsilon^{\star}_a(t)} + \overline{\varepsilon_a(t)\varepsilon^{\star}_b(t)}\right). \end{aligned} \qquad (28)$$

Compte tenu de (26) et (27), on transforme (28); les seuls termes notables dans les moyennes contenues dans le second membre de (28) sont comme d'habitude, ceux proportionnels au temps. Il reste

$$\overline{(b \mid T^{\star}(t) \mid b)(a \mid T(t) \mid a)} = e^{i\omega_{ba} t}(1 - \lambda_{ba} t), \qquad (29)$$

où

$$\lambda_{ba} = \pi J'_{ba}(0) + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{t_a} + \frac{1}{t_b}\right) + i(\zeta_b - \zeta_a). \qquad (30)$$

Dans (30), on a posé

$$J'_{ba} = \text{D. S. de } \frac{(b \mid H^{(1)} \mid b) - (a \mid H^{(1)} \mid a)}{\hbar}, \qquad (31)$$

t_a est la durée de vie du niveau a

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{t_a} & = \sum_{b \neq a} 2\pi J^{bb}_{aa}(\omega_{ba}), \\ \zeta_a & = \sum_b \int_0^\infty d\tau \, \sin \omega_{ba}\tau \, k_{ba}(\tau), \end{aligned}\right\} \qquad (32)$$

où $k_{ba}(\tau)$ est la F. C. de $\frac{(b \mid H^{(1)} \mid a)}{\hbar}$.

3° Les cas autres que les deux précédents conduisent à des termes négligeables.

4. Discussion de l'élargissement d'une raie simple. — Nous entendons par là une raie qui est associée à un seul couple de niveaux a, b. Les résultats précédents nous permettent de calculer $k(\tau)$ pour $\tau_c \ll \tau \ll t_0$. Or, nous voulons calculer $k(\tau)$ pour τ simplement assujetti à $\tau \gg \tau_c$. Pour cela, nous procéderons ainsi : décomposons τ en N intervalles égaux. On peut choisir N grand et $t_0 \gg \frac{\tau}{N} \gg \tau_c$. en vertu de nos hypothèses. On a alors

$$T(\tau) = T_N T_{N-1} \ldots T_1, \qquad (33)$$

T_i est l'opérateur relatif au $i^{\text{ième}}$ intervalle. Les T_i sont des matrices variables aléatoires. Du fait que les intervalles $\frac{\tau}{N}$ sont grands devant τ_c, $H^{(1)}(t)$ dans le $i^{\text{ème}}$ intervalle « ne se rappelle » plus des valeurs qu'il avait dans le $(i-1)^{\text{ième}}$, donc les T_i sont des variables stochastiquement indépendantes. D'autre part, l'égalité des intervalles et le fait que $H^{(1)}(t)$ est une F. A. stationnaire entraînent que les T_i sont des variables stochastiquement

équivalentes. (33) nous permet d'écrire ainsi $k(\tau)$

$$k(\tau)=\frac{1}{Z}\sum_{aa_i\alpha}^{bb_i\beta}(a\,|\,\xi\,|\,b)(\beta\,|\,\xi\,|\,a)$$
$$\times\overline{(b\,|\,T_1^*\,|\,b_1)(a_1\,|\,T_1\,|\,a)}$$
$$\times\overline{(b_1\,|\,T_2^*\,|\,b_2)(a_2\,|\,T_2\,|\,a_1)}$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$\times\overline{(b_{N-1}\,|\,T_N^*\,|\,\beta)(\alpha\,|\,T_N\,|\,a_{N-1})}. \qquad (34)$$

L'hypothèse à la base de ce paragraphe, fait que

$$b=b_1=\ldots=\beta, \qquad a=a_1=\ldots=\alpha,$$

donc

$$k(\tau)=\frac{1}{Z}\sum_{ab}|(b\,|\,\xi\,|\,a)|^2\left[\overline{(b\,|\,T_1^*\,|\,b)(a\,|\,T_1\,|\,a)}\right]^N$$
$$=\frac{1}{Z}\sum_{ab}|(b\,|\,\xi\,|\,a)|^2\,e^{i\omega_{ba}\tau}\left(1-\frac{\lambda_{ba}\tau}{N}\right)^N$$
$$=\frac{1}{Z}\sum_{ab}|(b\,|\,\xi\,|\,a)|^2\,e^{i\omega_{ba}\tau}\,e^{-\lambda_{ba}\tau}. \qquad (35)$$

L'interprétation de (35) est immédiate : la raie (b, a) est déplacée à la fréquence

$$\omega'_{ba}=\omega_{ba}-Im\,\lambda_{ba}.$$

Elle a une forme de Lorentz, dont le temps caractéristique est

$$\frac{1}{T_2}=Re\,\lambda_{ba}.$$

Compte tenu des relations (30), on voit que

$$\omega'_{ba}=\omega_{ba}-(\zeta_b-\zeta_a),$$
$$\frac{1}{T_2}=\pi J'_{ba}(0)+\frac{\left(\frac{1}{t_a}+\frac{1}{t_b}\right)}{2}. \qquad (36)$$

On reconnaît là les deux contributions à l'élargissement des raies : celles dues aux fluctuations lentes de $H^{(1)}$, qui grossièrement parlant, ont pour effet de faire fluctuer les niveaux d'énergie, donc les fréquences, et l'effet de la durée de vie fini des niveaux (4e relation de Heisenberg).

5. **Discussion d'une raie multiple**. — Nous désignerons ainsi une raie associée à plusieurs transitions; dans le développement (34), nous ne considérerons que les termes intéressant la fréquence ω étudiée. Les seuls termes non négligeables sont ceux pour lesquels

$$\omega_{ba}=\omega_{b_1a_1}=\ldots=\omega_{\beta\alpha}=\omega.$$

Introduisons un espace E_h de rang h, où h est le nombre de transitions associées à la fréquence ω. On numérotera par l'indice ν ces transitions. On voit que l'on peut considérer $(a\,|\,\xi\,|\,b)$ comme les composantes d'un vecteur dans cet espace, soit ξ_ν, ν étant l'indice correspondant au couple (a, b); de même, $\overline{(b\,|\,T_1^*\,|\,b_1)(a_1\,|\,T_1\,|\,a)}$ peut être considéré comme un élément de matrice, dans E_h, que nous noterons $\Theta_{\nu_1\nu}$. (34) s'écrit alors :

$$k(\tau)=\frac{1}{Z}\sum_{(\nu)}\xi_\nu\xi^*_{\nu_N}\Theta_{\nu_1\nu}\Theta_{\nu_2\nu_1}\ldots\Theta_{\nu_N\nu_{N-1}}$$
$$=\frac{1}{Z}\left(\vec{\xi}^*\,\Theta^N\vec{\xi}\right)\ \text{dans } E_h. \qquad (37)$$

Le simple examen des formules (24) et (29) prouve que Θ a la forme

$$\Theta=e^{\frac{i\omega\tau}{N}}\left(1-\frac{\Lambda\tau}{N}\right),$$

Λ étant une matrice dans E_h. Donc (37) devient

$$k(\tau)=\frac{1}{Z}\left(\vec{\xi}^*\,e^{-\Lambda\tau}\vec{\xi}\right)e^{i\omega\tau}. \qquad (38)$$

Il s'agit bien entendu de la partie de la F. C. qui intéresse la fréquence ω_0. Négligeons dans Λ les termes imaginaires ζ correspondant à un glissement de fréquence usuellement faible devant les largeurs de raie. (38) nous montre que, à part le facteur $e^{i\omega\tau}$, $k(\tau)$ est une somme d'exponentielles décroissantes en nombre au plus égal à h; donc le spectre est constitué par la superposition d'au plus h courbes de Lorentz, dont les temps caractéristiques sont les valeurs propres de $\frac{1}{\Lambda}$. Les intensités de ces composantes se trouvent aisément en calculant les vecteurs propres de Λ. En effet, si l'on désigne par $\vec{\eta}_\lambda$ les vecteurs propres normés de Λ, associés aux valeurs propres λ, on voit que

$$k(T)=\frac{1}{Z}\sum_\lambda\left|\left(\vec{\eta}^*_\lambda\vec{\xi}\right)\right|^2 e^{-\lambda\tau}. \qquad (39)$$

Expression de la matrice Λ. — A l'aide de (24), nous pouvons écrire ainsi les éléments non diagonaux de Λ

$$\Lambda_{\nu'\nu}=-2\pi J_{ba}^{b'a'}(\omega_{a'a}), \qquad (40)$$

b, a b', a' sont évidemment les couples correspondant aux transitions ν et ν'.

On obtiendra les éléments diagonaux de Λ à partir de (29) et (30)

$$\Lambda_{\nu\nu}=\lambda_{ba}=\pi J'_{ba}(0)+\frac{\left(\frac{1}{t_a}+\frac{1}{t_b}\right)}{2}. \qquad (41)$$

Mais on peut donner à $\Lambda_{\nu\nu}$ une autre forme plus intéressante, en tenant compte de (32) et en notant que

$$J'_{ba}(0)=J_{aa}^{aa}(0)+J_{bb}^{bb}(0)-2J_{ba}^{ba}(0), \qquad (42)$$

d'où, pour l'élément diagonal de Λ

$$\Lambda_{\nu\nu}=\pi\sum_c J_{aa}^{cc}(\omega_{ca})+\pi\sum_c J_{bb}^{cc}(\omega_{cb})-2\pi J_{ba}^{ba}(0). \qquad (43)$$

En comparant (40) et (43), et en introduisant la quantité (44) qui est relative à un niveau a

$$\Lambda^{(a)} = \pi \sum_c J_{aa}^{cc}(\omega_{ca}), \qquad (44)$$

on voit que l'on peut décomposer Λ en deux matrices, d'expression simple, dont l'une est diagonale

$$\Lambda = \Lambda' - \Lambda'',$$

avec

$$\left.\begin{aligned} \Lambda'_{\nu\nu} &= \Lambda^{(a)} + \Lambda^{(b)} \\ \Lambda''_{\nu'\nu} &= 2\pi J_{ba}^{b'a'}(\omega_{a'a}). \end{aligned}\right\} \qquad (45)$$

Propriétés de la matrice Λ. — Pour les établir, nous avons besoin des relations suivantes entre les D. S. $J_{ba}^{\beta\alpha}$, qu'on établira en notant que $J_{ba}^{\beta\alpha}(\omega)$ est, à un facteur près, la transformée de Fourier de

$$\overline{(b \mid H^{(1)}(t) \mid \beta)(\alpha \mid H^{(1)}(t+\tau) \mid a)}.$$

$$J_{ab}^{\alpha\beta}(\omega) = J_{ba}^{\beta\alpha}(\omega)^*, \qquad (46)$$

$$J_{ba}^{\beta\alpha}(\omega) = J_{\beta\alpha}^{ba}(-\omega)^*, \qquad (47)$$

$$xx^* J_{aa}^{\alpha\alpha}(\omega) + yy^* J_{bb}^{\beta\beta}(\omega) \geq 2 Re\, xy^* J_{ba}^{\beta\alpha}(\omega), \qquad (48)$$

(48) est obtenue en formant la D. S. de la quantité

$$x(\alpha \mid H^{(1)} \mid a) - y(\beta \mid H^{(1)} \mid b).$$

1° Λ *est une matrice hermitique.* — En effet, comme Λ' est diagonale et réelle, il suffit de vérifier l'hermiticité de Λ'', donc de montrer, d'après (45), que

$$J_{ba}^{\beta\alpha}(\omega_{\alpha a}) = J_{\beta\alpha}^{ba}(\omega_{a\alpha})^*,$$

ce qui ressort tout de suite de (47).

2° Λ *a toutes ses valeurs propres positives.* — Il faut montrer que toute forme hermitique $\vec{\xi}^* \Lambda \vec{\xi}$ est positive. Or

$$\vec{\xi}^* \Lambda \vec{\xi} = \sum_\nu |\xi_\nu|^2 \Lambda'_{\nu\nu} - 2\pi Re \sum_{\nu\nu'} \xi^*_{\nu'} \xi_\nu J_{ba}^{b'a'}(\omega_{a'a}); \qquad (49)$$

b, a; $b'a'$ sont les couples de niveaux associés aux transitions ν, ν'. Appliquant (48), nous avons

$$\vec{\xi}^* \Lambda \vec{\xi} > \sum_\nu |\xi_\nu|^2 \Lambda'_{\nu\nu} - \pi \sum_{\nu\nu'} [\,|\xi_\nu|^2 J_{aa}^{a'a'}(\omega_{a'a}) + |\xi_{\nu'}|^2 J_{bb}^{b'b}(\omega_{b'b})]$$

$$(\omega_{b'b} = \omega_{a'a}).$$

Or

$$\sum_{\nu\nu'} |\xi_{\nu'}|^2 J_{bb}^{b'b'}(\omega_{b'b}) = \sum_{\nu\nu'} |\xi_\nu|^2 J_{b'b'}^{bb}(\omega_{bb'})$$

$$= \sum_{\nu\nu'} |\xi_\nu|^2 J_{bb}^{b'b'}(\omega_{b'b})$$

en vertu de (46) et (47). Donc

$$\vec{\xi}^* \Lambda \vec{\xi} > \sum_\nu |\xi_\nu|^2 \Big[\Lambda'_{\nu\nu} - \pi \sum_{\nu'} J_{aa}^{a'a'}(\omega_{a'a}) - \pi \sum_{\nu'} J_{bb}^{b'b'}(\omega_{b'b}) \Big], \qquad (50)$$

mais

$$\Lambda'_{\nu\nu} = \pi \sum_c [J_{aa}^{cc}(\omega_{ca}) + J_{bb}^{cc}(\omega_{cb})] \quad (cf.\ (44)\ \text{et}\ (45)),$$

ce qui montre que le second membre de (50) est posititif.

Il est clair que cette deuxième propriété est nécessaire, pour que $k(\tau)$ tende vers zéro, quand $\tau \to +\infty$, quel que soit ξ.

6. Application à la résonance magnétique nucléaire dans les liquides [3]. — Nous allons montrer que la raie d'absorption a une forme de Lorentz simple quand les conditions suivantes sont vérifiées :

a. Il s'agit d'un couplage spin-milieu (et non spin-spin) : cette hypothèse est donc convenable dans le cas du couplage du spin nucléaire avec des ions paramagnétiques, ou du couplage quadrupolaire avec un gradient électrique fluctuant. Elle n'est pas valable dans le cas du couplage dipôle-dipôle avec d'autres spins nucléaires.

b. Le liquide est isotrope (c'est le cas usuel).

c. Le temps de corrélation τ_c du liquide, qui est de l'ordre de grandeur de celui des champs locaux ou gradients locaux, est petit devant $\frac{1}{\omega}$, ω étant la fréquence de résonance magnétique.

Nous avons ici $2I+1$ niveaux équidistants, donc $2I$ transitions associées à la fréquence ω, que l'on pourra numéroter par le nombre quantique m du niveau inférieur ($m = -I, \ldots, I-1$). Les composantes du vecteur $\vec{\xi}$ seront

$$\xi_m = (m+1 \mid I_x \mid m) = (m \mid I_x \mid m+1).$$

Les éléments de Λ seront $\Lambda_{m',m}$. Pour démontrer le résultat annoncé, il faut évidemment démontrer que $\vec{\xi}$ est vecteur propre de Λ.

Appliquons la relation (45)

$$\Lambda'_{m,m} = \Lambda^{(m)} + \Lambda^{(m+1)},$$

avec

$$\Lambda^{(m)} = \pi \sum_\mu J_{mm}^{\mu\mu}(\omega_{\mu m}).$$

Le fait que $\tau_c \ll \frac{1}{\omega}$ entraîne que dans toute les densités spectrales, on pourra remplacer les divers ω

qui y apparaissent par o. Donc

$$\Lambda^{(m)} = \pi \sum_{\mu} J^{\mu\mu}_{mm}(0),$$

ce qui entraîne, en remontant à la définition des D.S.,

$$\Lambda^{(m)} = \sum^{\mu} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{(m \mid H^{(1)}(t) \mid \mu)(\mu \mid H^{(1)}(t+\tau) \mid m)} \, \mathrm{d}\tau$$
$$= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{(m \mid H^{(1)}(t) H^{(1)}(t+\tau) \mid m)} \, \mathrm{d}\tau.$$

Examinons l'opérateur $H^{(1)}(t) H^{(1)}(t+\tau)$: du fait de l'isotropie du liquide, il commute avec les rotations, il a la variance d'un scalaire. On le voit aisément, en notant qu'un élément (m, m) de sa représentation ne dépend pas du choix de l'axe des z. On déduit de là que $\Lambda^{(m)}$ ne dépend pas de m, et par suite, $\Lambda'_{m,m}$ non plus. Λ' est une matrice sphérique (c'est-à-dire multiple de la matrice unité).

Il suffit alors de montrer que $\vec{\xi}$ est vecteur propre de Λ''. Posons

$$\vec{\eta} = \Lambda'' \vec{\xi},$$

$$\eta_{m'} = \sum_{m} \Lambda_{m'm} \xi_m = 2\pi \sum_{m} J^{m'+1,\, m'}_{m+1,\, m}(0)(m+1 \mid I_x \mid m)$$
$$= \int \overline{(m' \mid H^{(1)}(t+\tau) I_x H^{(1)}(t) \mid m'+1)} \, \mathrm{d}\tau. \qquad (51)$$

Des considérations de groupes, analogues à celles développées ci-dessus pour Λ', nous montrent que $\overline{H^{(1)}(t+\tau) \vec{I} H^{(1)}(t)}$ a la variance d'un vecteur (dans les rotations), à cause de l'isotropie du liquide, ce vecteur est nécessairement de la forme $h(\tau)\vec{I}$, d'où il ressort que :

$$\eta_{m'} = \text{const.}\, \xi_{m'},$$

donc $\vec{\xi}$ est bien vecteur propre de Λ''.

Appendice I. — Démonstration de la formule (25). — On développe l'équation d'évolution

$$HT = i\hbar \dot{T}.$$
$$i\hbar(a \mid \dot{T} \mid a) - (a \mid H \mid a)(a \mid T \mid a)$$
$$= \sum_{b \neq a} (a \mid H \mid b)(b \mid T \mid a).$$

On sait intégrer l'équation sans second membre

$$(a \mid T \mid a) = \exp\left(\frac{1}{i\hbar} \int_0^t \mathrm{d}t' (a \mid H(t') \mid a)\right) = \mathrm{e}^{\frac{E_a t}{i\hbar}} \mathrm{e}^{-i\Phi_a(t)},$$

avec

$$\hbar \Phi_a(t) = \int_0^t \mathrm{d}t' (a \mid H^{(1)}(t') \mid a).$$

Ensuite, on introduira le second membre, dans lequel on remplacera les $(b \mid T \mid a)$ par leur expression approchée (22). On trouve ainsi

$$(a \mid T \mid a) = \mathrm{e}^{\frac{E_a t}{i\hbar}} \mathrm{e}^{-i\Phi_a(t)} u(t),$$

où

$$u(t) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \mathrm{d}t' \sum_{b \neq a} (a \mid H^{(1)}(t') \mid b)$$
$$\times (b \mid T(t') \mid a) \, \mathrm{e}^{\frac{iE_a t'}{\hbar} + i\Phi_a(t')} \qquad (52)$$

qui, à l'approximation $\Phi_a \ll 1$ $(t \ll t_0)$, donne

$$u(t) = 1 - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \mathrm{d}t' \sum_{b \neq a} \mathrm{e}^{\frac{iE_a t'}{\hbar}} (a H^{(1)}(t') \mid b) \int_0^{t'} \mathrm{d}t''$$
$$\times \mathrm{e}^{\frac{E_b t'}{i\hbar} + i\omega_{ba} t''} (b \mid H^{(1)}(t'') \mid a). \qquad (53)$$

De (52) et (53), on déduit sans peine (25).

Appendice II. — Notons que dans le cas du paragraphe 4 (« raie simple) », la nature de ξ n'influe pas sur la forme du spectre d'une raie, mais uniquement sur son intensité. Par contre, dans le cas du paragraphe 5, la nature de ξ influe sur la forme elle-même de la raie.

Il faut également remarquer que l'on ne peut pas en général attribuer chaque spectre de Lorentz composant à une transition déterminée (ceci à cause des éléments non diagonaux dans Λ). Il se produit une sorte d'interférence entre les transitions, qui peut s'expliquer intuitivement ainsi : on peut montrer que $J(\omega)$ représente effectivement le spectre observé expérimentalement dans une expérience de résonance, si l'on est au-dessous de la saturation. Or, si dans une expérience de résonance magnétique, par exemple, nous appliquons le champ radiofréquence pour produire une transition, nous ne pouvons pas prévoir quelle transition $m \to m+1$ nous ferons, même si initialement nous savons sur quel niveau se trouve le spin étudié, parce que le milieu produit beaucoup plus fréquemment de transitions que le champ radiofréquence.

Manuscrit reçu le 10 janvier 1955.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Ayant Y. — *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 990.
[2] Wang et Uhlenbeck. — *Rev. Mod. Physics*, 1945, **17**, 323.
[3] Ayant Y. — *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 1876.

REMARQUES SUR LA VARIATION DE LA RÉSISTIVITÉ EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DES CÉRAMIQUES A BASE D'OXYDES DE MANGANÈSE ET DE NICKEL

Par J. SUCHET [1].

Sommaire. — La résistivité des céramiques d'oxydes de manganèse et de nickel présente une anomalie à la loi de Wilson. L'étude des conditions de préparation de ces céramiques montre que cette anomalie est très sensible aux conditions de frittage. L'auteur propose un modèle de céramique à couche superficielle qui rend compte des résultats obtenus, et dont l'extension à d'autres types de céramiques ne se heurte à aucune contradiction avec les travaux antérieurs.

1. Introduction. — On sait que la loi classique simplifiée des semi-conducteurs

$$\rho = A \exp \frac{B}{T} \tag{1}$$

ne constitue pas toujours une très bonne représentation des résultats expérimentaux sur une gamme de températures étendue et que l'on a intérêt à lui substituer

$$\rho = A T^b \exp \frac{B}{T}. \tag{2}$$

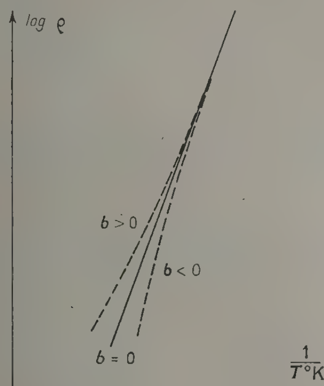


Fig. 1.

L'exposant correctif b (*voir* le graphique logarithmique de la figure 1) varie généralement entre 0 et + 1 et Henisch, au cours d'expériences précises sur l'oxyde de titane réduit, a trouvé + 0,75 [1], résultat en parfait accord avec la théorie de Wilson [2]. Pourtant, des valeurs de b fortement négatives ont été signalées il y a quelques années par Thien-Chi et Suchet pour des céramiques à base d'oxydes de manganèse et de nickel [3].

[1] Ingénieur aux Laboratoires de la S. A. Philips.

Ces valeurs négatives de b sont intéressantes pour l'utilisation des semi-conducteurs sous forme de résistances à coefficient de température négatif élevé. On sait, en effet, que le gros inconvénient de ces résistances est que le coefficient de température y décroît très rapidement lorsque la température croît. On tire de la relation (2)

$$\alpha = + \frac{b}{T} - \frac{B}{T^2}. \tag{3}$$

Si b est positif, le terme correctif $\frac{b}{T}$ se soustrait du terme principal et la chute rapide du terme en $\frac{1}{T^2}$ est accrue par celle du terme correctif. Si b est négatif, les deux termes varient dans le même sens, et le coefficient décroît moins vite que $\frac{1}{T^2}$ puisque la chute du premier terme est linéaire. Ainsi un même coefficient de — 5 pour 100/°C à 25°C tombera à 150°C à — 2,4 pour 100/°C si $b = + 0,75$ ($B = 4\,725$) et à — 2,7 pour 100/°C si $b = -3$ ($B = 3\,600$).

Du point de vue scientifique, l'intérêt n'est pas moindre car la loi de Wilson n'est évidemment pas applicable et, même avec des valeurs de b négatives, la relation (2) n'est pas en bon accord avec les courbes expérimentales. Un certain nombre de publications se sont efforcées dernièrement de trouver une explication théorique à cette anomalie. Les unes supposent qu'électrons et lacunes prennent simultanément part à la conductibilité et, s'appuyant sur les travaux de Nijboer [4], modifient en conséquence la théorie de Wilson [5], les autres envisagent une interaction des porteurs de charges et tentent de construire une nouvelle théorie en abandonnant la statistique de Maxwell-Boltzmann [6], [7]. On peut toutefois reprocher aux unes et aux autres de chercher une explication ayant un caractère général puisque, à notre connaissance, cette anomalie n'a jamais été signalée en dehors des céramiques d'oxydes

de manganèse et de nickel. Il nous paraît, d'autre part, imprudent de négliger *a priori* l'influence éventuelle de l'agglomération céramique et de la structure polycristalline de ces matériaux puisque les résultats expérimentaux relatifs à des monocristaux sont encore peu nombreux dans le domaine des oxydes semi-conducteurs.

Nous allons présenter ici quelques résultats expérimentaux récents et essayer, en tenant compte de données fournies par des travaux antérieurs sur les oxydes semi-conducteurs et notamment l'oxyde de nickel, de trouver une explication satisfaisante de l'anomalie mentionnée ci-dessus.

2. **Étude expérimentale.** — Nous avons utilisé un mélange comprenant 20 pour 100 en poids d'oxyde de nickel NiO et 80 pour 100 en poids d'oxyde de manganèse MnO_2, tous deux de la qualité technique habituelle du commerce. Après un broyage humide de 20 h destiné à accroître la finesse des grains et à assurer un mélange intime, le mélange d'oxydes a été aggloméré par filage à l'aide d'un liant organique, coupé à longueur constante, puis fritté à haute température. Les extrémités des bâtonnets ont alors été métallisées au cuivre, munies de connexions et trempées dans un bain de soudure plomb-étain.

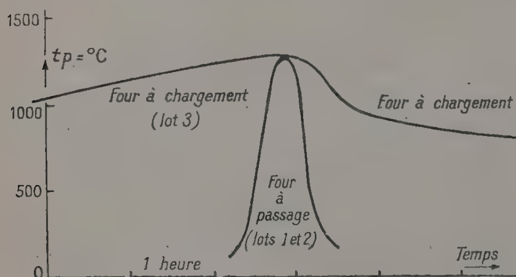


Fig. 2.

Deux fours différents ont été employés : d'une part un four à chargement présentant une inertie thermique relativement grande, d'autre part un four à passage continu où la vitesse de passage était élevée. L'allure très différente des cycles thermiques dans ces deux fours est mise en évidence sur la figure 2.

Deux lots de bâtonnets ont été frittés au four à passage dans un léger contre-courant d'air. Le deuxième lot a ensuite traversé une nouvelle fois le four à 750° C dans l'oxygène. Un troisième lot de bâtonnets a été fritté au four à chargement dans l'air, sans renouvellement de l'amosphère durant le frittage.

Les propriétés des bâtonnets ont été étudiées en fonction de leur température de frittage entre 1150 et 1350° C. La figure 3 indique leur retrait céramique pour-cent, rapporté au diamètre du bâtonnet après frittage. Des résultats cohérents n'ont pu être obtenus ni en ce qui concerne la résistivité à 25° C, ni en ce qui concerne le coefficient de température

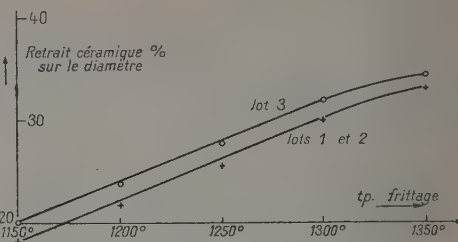


Fig. 3.

entre 25 et 50° C. Nous avons toutefois remarqué que la variation des coefficients de température mesurés à des températures nettement supérieures à l'ambiante, de l'ordre de 200° C, était plus régulière en fonction de la température de frittage.

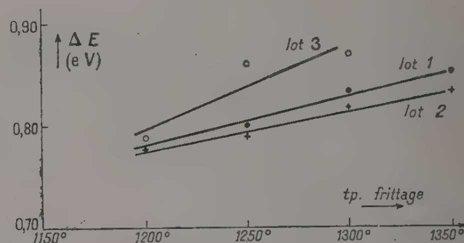


Fig. 4.

La figure 4 indique l'énergie d'activation apparente, calculée d'après la relation (1) avec

$$\Delta E = 2kB = 8,69.10^{-5}2\ \text{eV} \qquad (4)$$

la constante B étant elle-même déterminée par deux mesures de résistivité à 190 et 240° C. Enfin, la

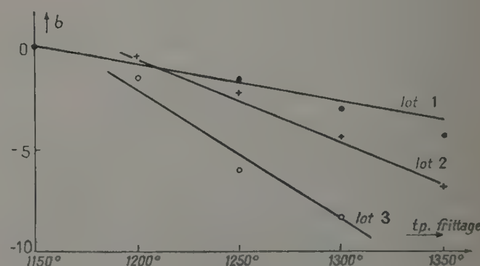


Fig. 5.

figure 5 indique les valeurs obtenues pour l'exposant correctif b, calculé d'après la relation (2) à partir de trois mesures de résistivité à 120, 190 et 240° C. Il convient de noter dès maintenant que ces valeurs

de *b*, portées dans la relation (2) pour 25° C conduiraient à des résistivités nettement plus élevées que les valeurs observées.

Par ailleurs, nous avons étudié l'influence d'un vieillissement de 200 h dans une étuve à 250° C et nous avons constaté une légère diminution de *b* et une importante augmentation de la résistivité à l'ambiante. Le graphique logarithmique de la figure 6 montre comment évolue la courbe résistivité/température (courbe en trait interrompu avant vieillissement, en trait plein après, en pointillé droite correspondant à la relation (1).

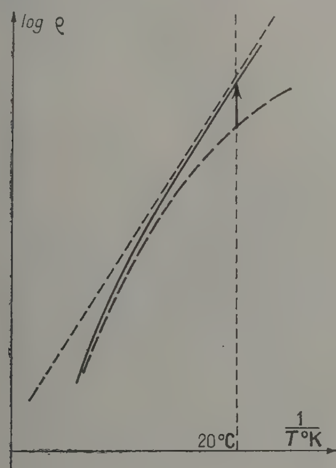


Fig. 6.

L'analyse aux rayons X a confirmé la présence d'une phase solide unique (spinelle) dans tous les bâtonnets.

3. **Interprétation de la variation de l'énergie d'activation.** — On admet généralement que dans ces composés, l'apparition des propriétés semi-conductrices est due à l'oxyde de nickel NiO qui absorbe à haute température un excès d'oxygène en donnant un semi-conducteur du type *p*. Le mécanisme le plus probable est l'apparition à la surface des cristaux de vacances de cations Ni^{2+}, puis leur diffusion à l'intérieur des grains où la neutralité électrique du cristal est rétablie par le passage de deux ions Ni^{2+} à l'état Ni^{3+} pour chaque vacance. La semi-conductibilité repose alors sur l'existence, en des sites cristallographiques équivalents, d'atomes de nickel à des états d'ionisation différents, conformément au schéma général donné par Verwey [8]. L'oxyde de manganèse se trouve très probablement partie à l'état Mn_3O_4, partie engagé dans une combinaison telle que $NiMn_2O_4$ susceptible de donner une solution solide avec Mn_3O_4 [9], [3] et provoque une dilution des ions Ni^{2+} et Ni^{3+} expliquant la résistivité élevée obtenue (50 000 à 100 000 Ω.cm) ainsi que la stabilisation de l'excès d'oxygène fixé par l'oxyde de nickel.

Si l'on admet, ce qui est justifié en tous cas pour le premier lot de bâtonnets, que le refroidissement rapide maintient à l'ambiante la concentration en vacances qui s'est établie durant le frittage à haute température, la figure 4 montre que — tout au moins entre 1200 et 1350° C — cette concentration est d'autant plus basse que la température de frittage a été plus élevée. Ce phénomène est vraisemblablement lié à la tendance à la dissociation montrée par NiO à partir de 1000° C, sa pression de dissociation dans le vide atteint en effet 5 mm de mercure à 1100° C et 20 mm à 1250° C [10].

On remarquera qu'un recuit dans l'oxygène à 750° C, au-dessous de la température de Tammann de NiO (900° C), augmente légèrement la concentration moyenne, montrant l'existence de chimisorption à basse température, antérieurement signalée pour de nombreux autres oxydes [11]. Les valeurs plus élevées trouvées avec le troisième lot sont dues à ce que l'atmosphère du four à chargement n'est pas renouvelée durant le frittage.

4. **Interprétation de la variation de l'exposant correctif** ***b***. — Les résultats précédents nous suggèrent que durant le refroidissement la surface des grains cristallins qui forment le matériau céramique tend à acquérir une concentration plus élevée en vacances de cations Ni^{2+}, soit parce que les oxydes supérieurs de nickel sont plus stables à 1000° C qu'à 1300° C, soit par chimisorption à plus basse température. Cette modification superficielle ne sera toutefois possible que si la vitesse de refroidissement est assez faible pour laisser le temps aux vacances formées en surface de diffuser sur quelques distances interatomiques en dépit de la valeur plus faible de leur constante de diffusion.

Or, la figure 5 montre nettement l'influence d'un recuit dans l'oxygène ou d'un refroidissement très lent sur la valeur de *b*. Nous sommes donc conduits à chercher si l'existence sur chaque grain d'une couche superficielle de résistivité et d'énergie d'activation plus faibles, ou même — à l'échelle macroscopique — si l'existence sur le bâtonnet d'une telle couche, peut rendre compte d'une loi approximativement exprimée par la relation (2).

Il semble *a priori* qu'il en soit ainsi, le rôle de la couche superficielle étant d'abaisser la résistivité à basse température. La caractéristique de vieillissement observée serait de plus facilement expliquée par cette hypothèse, la couche superficielle disparaissant lentement par diffusion.

5. **Modèle de céramique à couche superficielle.** — Que l'on envisage le phénomène à l'échelle macroscopique sur le bâtonnet (peu probable, le matériau n'ayant pas atteint le retrait maximum et n'étant

certainement pas étanche à l'oxygène pendant le refroidissement) ou à l'échelle microscopique sur chaque grain, supposé sphérique ou cubique (*fig.* 7),

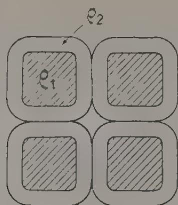


Fig. 7.

on trouve sensiblement la même relation exprimant la résistance totale en fonction de la résistivité ρ_1 du centre et celle ρ_2 de la surface (schéma équivalent *fig.* 8)

$$R = \frac{k_1\rho_1 \times k_2\rho_2}{k_1\rho_1 + k_2\rho_2} + k'_2\rho_2. \qquad (5)$$

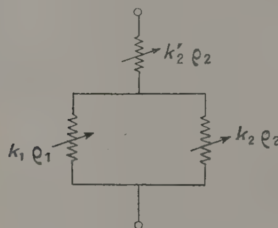


Fig. 8.

Par exemple, en supposant que chaque grain cubique d'arrête a comporte une couche superficielle d'épaisseur e,

$$k_1 = \frac{1}{a}, \qquad k_2 = \frac{1}{2e}, \qquad k'_2 = \frac{2e}{a^2}.$$

Ainsi, pour des grains de l'ordre du micron et une couche superficielle de 50 Å

$$k_1 = 10^4, \qquad k_2 = 10^6 \qquad \text{et} \qquad k'_2 = 10^2 \text{ C. G. S.}$$

Négligeons k'_2 et construisons graphiquement la résultante de deux résistances semi-conductrices en parallèle $k_1\rho_1$ et $k_2\rho_2$: la figure 9 nous montre que, k_2 étant supérieur à k_1, les droites $\mathrm{Log}(k_1\rho_1)$ et $\mathrm{Log}(k_2\rho_2)$ peuvent se couper, la résultante étant confondue avec la première aux températures élevées et avec la seconde aux basses températures. Dans le domaine de température où sa courbure est sensible, une relation telle que (2) en fournira une représentation approximative.

Le calcul numérique, à partir de

$$\rho_1 = A_1 \exp\frac{B_1}{T}, \qquad \rho_2 = A_2 \exp\frac{B_2}{T},$$

avec

$$A_1 = A_2 = 3,8.10^{-7}, \qquad B_1 = 5\,000^\circ\,\text{K} \qquad \text{et} \qquad B_2 = 3\,280^\circ\,\text{K}$$

montre que

$$k_1\rho_1 = k_2\rho_2 = 2\,500\ \Omega.\text{cm pour } 100^\circ\ \text{C}$$

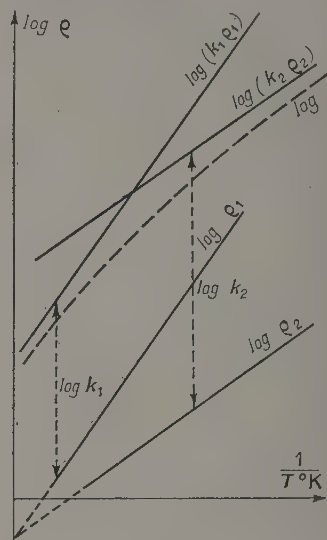


Fig. 9.

et, en calculant R d'après (5), on obtient une variation en fonction de la température qui est à peu près représentée entre 0 et 200° C par la relation (2) à condition de donner aux paramètres les valeurs

$$A = 0,7.10^{-18}, \qquad B = 2\,065^\circ\,\text{K} \qquad \text{et} \qquad b = -5,5.$$

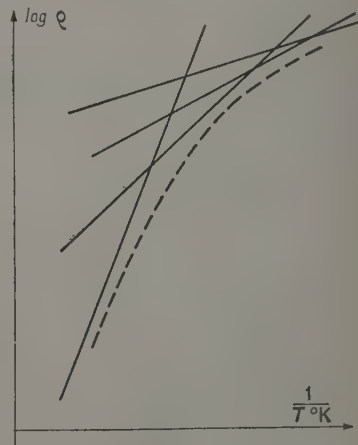


Fig. 10.

En réalité, il est bien évident que l'on n'aura pas une couche de résistivité ρ_2 bien séparée du centre du grain, mais une diminution progressive de résis-

tivité en allant du centre vers la surface, ce qui nous mène à la construction de la figure 10.

6. **Extension du modèle aux autres oxydes.** — Il est intéressant de vérifier que l'extension de cette conception à d'autres oxydes semi-conducteurs ne se heurte pas à des contradictions avec les données expérimentales connues.

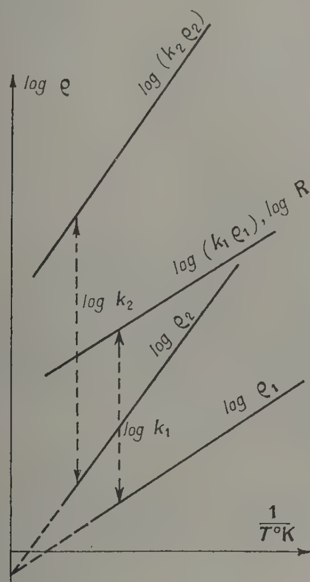


Fig. 11.

Dans le domaine des semi-conducteurs *p*, nous n'avons pas pu retrouver l'anomalie mentionnée ci-dessus en remplaçant NiO par FeO, CoO ou Cu_2O. Il convient toutefois de signaler une publication récente de Fritzsche [12] qui trouve sur des plaquettes de Cu_2O fritté une couche superficielle de résistivité plus élevée, due probablement à la formation de CuO, et d'ailleurs indépendante de la vitesse de refroidissement.

Dans le domaine des semi-conducteurs *n*, que se passera-t-il avec TiO_2 fritté dans l'hydrogène? On peut supposer par exemple que l'on obtient à haute température la composition $TiO_{1,8}$ et que durant le refroidissement une couche superficielle de composition $TiO_{1,9}$ apparaîtra, soit que l'oxyde soit plus stable à basse température, soit que les pièces étant sorties dans l'air avant complet refroidissement il en résulte une réoxydation partielle. Nous avons donc $\rho_2 > \rho_1$ et $B_2 > B_1$. La figure 11 reproduit une construction analogue à celle de la figure 9. On voit que cette fois la courbe résultante ne diffèrera pas sensiblement de la droite $\mathrm{Log}(k_1 \rho_1)$. La loi théorique doit donc être vérifiée, et la vitesse de refroidissement sera sans influence notable, ce qui est en accord avec les résultats antérieurs et notamment ceux publiés par Henisch [1].

En ce qui concerne le semi-conducteur du type *n* obtenu par induction de valence de TiO_2 sur Fe_2O_3 [13], [14], nous avons vérifié que la courbe de l'énergie d'activation apparente en fonction de la température de frittage, à l'opposé de la courbe de la figure 4, avait une pente négative. Par ailleurs un recuit à 700° C entraîne une augmentation de cette énergie et de la résistivité, indiquant la formation d'une couche superficielle plus résistante par chimisorption d'oxygène. Les phénomènes de surface ne sont donc pas absents des semi-conducteurs obtenus par induction de valence.

D'autre part l'impédance des céramiques MnO_2-NiO est sensiblement indépendante de la fréquence du courant de mesure aux basses températures alors que celle des céramiques Fe_2O_3-TiO_2 diminue fortement lorsque la fréquence augmente. Ce résultat confirme l'explication donnée ci-dessus en illustrant le rôle joué dans le second cas par la couche superficielle de forte résistivité dans l'apparition de capacités intergrains.

7. **Conclusion.** — En résumé, l'explication que nous proposons pour les anomalies constatées dans la loi de variation avec la température de la résistivité des céramiques semi-conductrices à base d'oxydes de manganèse et de nickel repose sur les points suivants :

1° La théorie de Wilson n'est pas remise en cause;

2° Une couche superficielle de plus faible résistivité est formée au cours du refroidissement, soit à la surface de chaque grain, soit à la surface du bloc supposé étanche. Ce phénomène serait dû, d'une part à l'augmentation de la stabilité des oxydes supérieurs de nickel lorsque la température diminue, d'autre part à la chimisorption d'oxygène à basse température;

3° L'anomalie n'est possible qu'avec des oxydes semi-conducteurs du type *p* et, même dans ce cas, suppose remplies des conditions spéciales de granulométrie des oxydes et de cycle thermique, ce qui rend bien compte de son caractère exceptionnel.

N. B. — Je tiens à remercier le Docteur G. H. Jonker et le Docteur G. W. Van Oosterhout, des Laboratoires de la N. V. Philips, à Eindhoven, qui ont bien voulu lire ce texte et en discuter les conclusions.

Manuscrit reçu le 9 novembre 1954.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] HENISCH H. K. — Thermoelectric and conductive properties of blue titanium dioxyde. Electrical Communication, juin 1948, p. 163-177.
[2] WILSON A. H. — *Proc. Roy. Soc.*, 1932, **134**, 277.
[3] THIEN-CHI N. et SUCHET J. — *Onde Électr.*, 1951, **297**, p. 473.
[4] NIJBOER B. R. A. — *Proc. Phys. Soc.*, 1939, **51**, 286 et 575.
[5] TESZNER S. — *Bull. Soc. fr. Électr.*, 1954, **4**, 218-232.
[6] DOUCET Y. — *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 44 S.
[7] DOUCET Y. et GUIGNARD J. P. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 1856.
[8] VERWEY E. J. W. — Oxidic semiconductors (Reading Conference). Butterworth Scientific Publications, London, 1951.
[9] GRISDALE. — U. S. Patent n° 2.258.646 du 17 mai 1939.
[10] FOOTE W. H. et SMITH E. K. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1908, **30**, 1344.
[11] BEVAN D. J. M. SHELTON J. P. et ANDERSON J. S. — *J. Chem. Soc. London*, 1948, p. 1729-1741.
[12] FRITZSCHE C. — *Ann. Physik*, 1954, **14**, 135.
[13] PHILIPS GIOEILAMPENFABRIEKEN N. V. — Brevet français n° 959.430 du 7 janvier 1948.
[14] GRUNEWALD Horst. — *Ann. Physik*, 1954, **14**, 129.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 16, MAI 1955, PAGE 422.

MULTIPLETS CARACTÉRISTIQUES DES TERRES RARES DANS LEURS SPECTRES D'ÉMISSION X

Par PAUL SAKELLARIDIS,
Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences, Paris.

Sommaire. — L'existence de la couche 4*f* incomplète dans les éléments des terres rares, donne naissance à des anomalies très caractéristiques sur leurs spectres X.

Des raies d'émission qui n'existent pas pour les autres éléments ont été signaléss dans la région des terres rares. D'autre part, on observe des démultiplications de certaines émissions dipolaires généralement étroites.

Dans cet article sont donnés les résultats d'une étude systématique des émissions et multiplets caractéristiques du spectre L des éléments : Eu (63), Gd (64), Tb (65), Ho (67), Tm (69).

Le seul travail d'ensemble concernant les spectres L d'émission des terres rares a été fait jusqu'à présent par Coster [1] en 1922. Dans son étude des spectres L des éléments Rb (37) à Lu (71), Coster avait analysé les spectres des terres rares. La comparaison de ses résultats concernant les éléments plus lourds et plus légers que les terres rares avait montré l'existence de quelques raies d'émission particulières à ces dernières. Ces raies d'émission que Coster a appelées γ_{10}, γ_9, β_{14} accompagnent respectivement les raies $\gamma_2(L_I N_{II})$ $\gamma_1(L_I N_{IV})$ $\beta_2(L_{III} N_V)$ vers les grandes longueurs d'onde. Les conditions expérimentales n'avaient pas permis à Coster de pousser l'étude de ces émissions, qu'il n'avait pu mesurer, que dans le cas de terres rares légères.

Une étude des spectres des oxydes (III) des terres rares plus lourdes (Eu, Gd, Tb, Ho, Tm) m'a permis d'observer non seulement des maxima d'intensité pour lesquels j'ai conservé la notation γ_{10} γ_9 β_{14} de Coster, mais aussi d'autres anomalies dans les régions où elles se situent, ainsi qu'une structure complexe des émissions γ_2, γ_1, β_2.

Dans l'ensemble, j'ai remarqué des caractères spectraux particuliers aux terres rares pour différentes émissions L dipolaires dues à des transitions qui mettent en jeu les niveaux N.

L'émission γ_{10} a été mesurée par Coster pour les éléments Cs(55) à Sm (62). Dans le cas des terres rares de numéro atomique plus élevé, il n'a pas pu séparer celle-ci de l'émission γ_2.

L'étude détaillée de la région spectrale où se situe γ_{10} a montré que celle-ci n'est pas la seule émission qui accompagne γ_2; cette dernière est située entre plusieurs maxima et par comparaison avec l'émission $\gamma_3(L_I N_{III})$ qui se présente comme simple et normale par rapport aux éléments plus légers ou plus lourds que les terres rares, γ_2 est très complexe. J'ai calculé les fréquences correspondant aux différents maxima et leurs distances énergétiques par rapport à γ_3 et à γ_2 (tableau I).

Une comparaison entre les différents éléments étudiés montre que la distance de γ_{10} et son intensité par rapport à γ_2 diminuent quand le numéro atomique croît. Ainsi dans le cas du thulium, je n'ai pas pu séparer γ_2 et γ_{10}; mais j'ai seulement remarqué un élargissement de γ_2 vers les grandes longueurs

Tableau I.

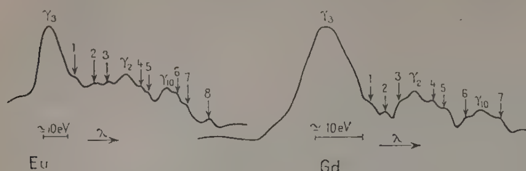
	λ (u. X).	$\frac{\nu}{R}$.	Par rapport à γ_3. $\Delta\frac{\nu}{R}$.	Par rapport à γ_3. Δ (eV).	Par rapport à γ_2. $\Delta\frac{\nu}{R}$.	Par rapport à γ_2. Δ (eV).
Europium (fig 1).						
γ_3	1 586,9$_9$	574,2$_1$	0	0	+2,0$_9$	+28,$_3$
1	1 588,7$_9$	573,5$_0$	−0,7$_0$	−9,$_5$	+1,4$_0$	+19,$_0$
2	1 590,1$_5$	573,0$_6$	−1,2$_0$	−16,$_2$	+0,9$_0$	+12,$_2$
3	1 591,1$_7$	572,7$_2$	−1,5$_0$	−20,$_3$	+0,6$_0$	+8,$_1$
γ_2	1 592,7$_9$	572,1$_2$	−2,0$_9$	−28,$_3$	0	0
4	1 593,9$_9$	571,6$_9$	−2,5$_2$	−34,$_2$	−0,4$_3$	−5,$_8$
5	1 594,5$_6$	571,4$_8$	−2,7$_3$	−37,$_0$	−0,6$_4$	−8,$_6$
γ_{10}	1 595,7$_5$	571,0$_6$	−3,1$_5$	−42,$_7$	−1,0$_6$	−14,$_3$
6	1 596,7$_0$	570,7$_2$	−3,4$_9$	−47,$_3$	−1,4$_0$	−19,$_0$
7	1 597,4$_9$	570,4$_3$	−3,7$_8$	−51,$_3$	−1,6$_9$	−22,$_9$
8	1 598,8$_5$	569,9$_5$	−4,2$_6$	−57,$_8$	−2,1$_7$	−29,$_4$
Gadolinium (fig. 2).						
γ_3	1 526,5$_0$	596,9$_6$	0	0	+1,3$_2$	+17,$_9$
1	1 528,1$_9$	596,3$_0$	−0,6$_6$	−8,$_9$	+0,6$_6$	+8,$_9$
2	1 528,6$_7$	596,1$_1$	−0,8$_5$	−11,$_5$	+0,4$_7$	+6,$_3$
3	1 529,2$_8$	595,8$_8$	−1,0$_8$	−14,$_6$	+0,2$_4$	+3,$_2$
γ_2	1 529,9$_0$	595,6$_4$	−1,3$_2$	−17,$_9$	0	0
4	1 530,7$_3$	595,3$_1$	−1,6$_5$	−22,$_3$	−0,3$_3$	−4,$_4$
5	1 531,0$_9$	595,1$_7$	−1,7$_9$	−24,$_2$	−0,4$_7$	−6,$_3$
6	1 531,9$_4$	594,8$_4$	−2,1$_2$	−28,$_7$	−0,8$_0$	−10,$_8$
γ_{10}	1 532,6$_5$	594,5$_7$	−2,3$_9$	−32,$_4$	−1,0$_7$	−14,$_5$
7	1 533,2$_7$	594,3$_3$	−2,6$_3$	−35,$_7$	−1,3$_1$	−17,$_7$
Terbium (fig. 3).						
γ_3	1 468,7$_7$	620,4$_3$	0	0	+1,9$_3$	+26,$_1$
1	1 471,3$_1$	619,3$_5$	−1,0$_8$	−14,$_6$	+0,8$_5$	+11,$_5$
2	1 472,4$_1$	618,8$_9$	−1,5$_4$	−20,$_9$	+0,3$_9$	+5,$_2$
γ_2	1 473,3$_4$	618,5$_0$	−1,9$_3$	−26,$_1$	0	0
3	1 474,7$_7$	617,9$_0$	−2,5$_3$	−34,$_3$	−0,6$_0$	−8,$_1$
4	1 475,5$_9$	617,5$_6$	−2,8$_7$	−38,$_9$	−0,9$_4$	−12,$_7$
γ_{10}	1 475,8$_1$	617,4$_7$	−2,9$_6$	−40,$_1$	−1,0$_3$	−13,$_9$
5	1 478,1$_4$	616,4$_9$	−3,9$_4$	−53,$_4$	−2,0$_1$	−27,$_2$
6	1 479,0$_5$	616,1$_1$	−4,3$_2$	−58,$_6$	−2,3$_9$	−32,$_4$
Holmium (fig. 4).						
γ_3	1 361,4$_8$	699,3$_2$	0	0	+2,7$_0$	+36,$_6$
1	1 363,6$_7$	668,2$_4$	−1,0$_8$	−14,$_6$	+1,6$_2$	+22,$_0$
2	1 365,1$_5$	667,5$_2$	−1,8$_0$	−24,$_4$	+0,9$_0$	+12,$_2$
3	1 365,8$_1$	667,2$_0$	−2,1$_2$	−28,$_7$	+0,5$_8$	+7,$_8$
4	1 366,3$_7$	666,9$_2$	−2,4$_0$	−32,$_5$	+0,3$_0$	+4,$_0$
γ_2	1 366,9$_9$	666,6$_2$	−2,7$_0$	−36,$_6$	0	0
5	1 367,4$_9$	666,3$_8$	−2,9$_4$	−39,$_9$	−0,2$_4$	−3,$_2$
γ_{10}	1 368,3$_7$	665,9$_5$	−3,3$_7$	−45,$_7$	−0,6$_7$	−9,$_0$
6	1 371,4$_2$	664,4$_7$	−4,8$_5$	−65,$_8$	−2,1$_5$	−29,$_1$

d'onde. Il est probable que cet élargissement est dû à l'existence de γ_{10} qui coïncide pratiquement avec γ_2. Or Coster a signalé pour les éléments Er à Ta un changement de l'intensité de γ_2.

Dans les figures 1 à 4 on voit des enregistrements microphotométriques de la région $\gamma_3\,\gamma_2\,\gamma_{10}$ pour les différents éléments étudiés. Tous les enregistrements correspondant à divers clichés pris dans différentes conditions montrent la même forme de la courbe microphotométrique.

Il est très difficile de dire si la raie γ_{10} doit être liée à γ_2 ou à γ_3. Mais comme avec le numéro atomique

croissant la distance entre γ_2 et γ_{10} diminue et que finalement γ_{10} coïncide avec γ_2 sans continuer son déplacement vers les petites longueurs d'onde,



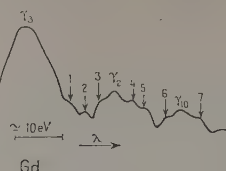
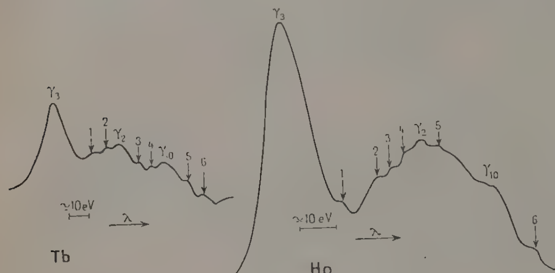


Fig. 1. Fig. 2.

nous pouvons admettre qu'elle doit être plutôt liée à γ_2.



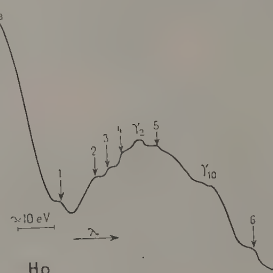
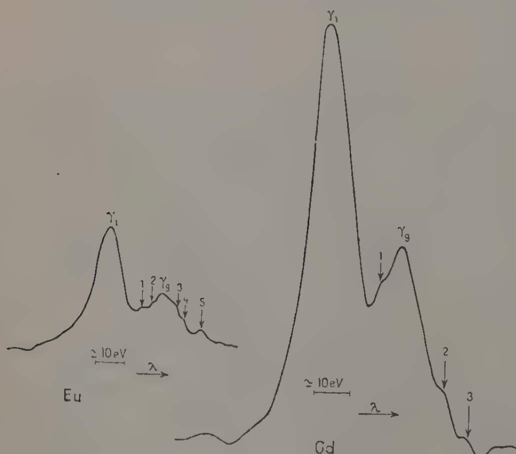


Fig. 3. Fig. 4.

Le même phénomène a été remarqué dans la région spectrale où se situe γ_9, c'est-à-dire vers les grandes longueurs d'onde de γ_1.



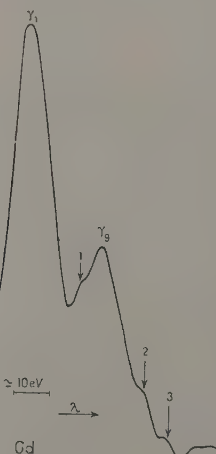
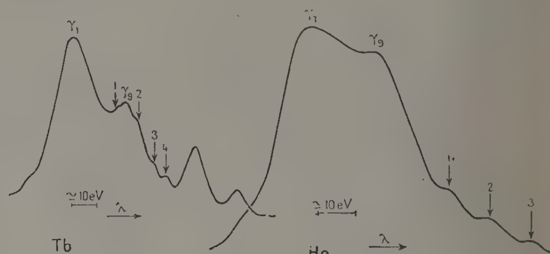


Fig. 5. Fig. 6.

L'émission γ_9 est beaucoup plus forte que γ_{10}. Son intensité et sa position par rapport à γ_1 dépendent aussi du numéro atomique. Ainsi, dans le cas du thulium, γ_9 coïncide presque avec γ_1. Cette émission aussi est complexe et s'accompagne de plusieurs maxima. J'ai mesuré la position de tous ces maxima et calculé leurs différences énergétiques par rapport à γ_1 et à γ_9 (tableau II). Les figures 5 à 8 représentent des enregistrements microphotométriques de la région où se situent γ_1, γ_9 pour les éléments Eu, Gd, Tb, Ho.



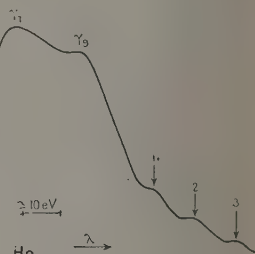
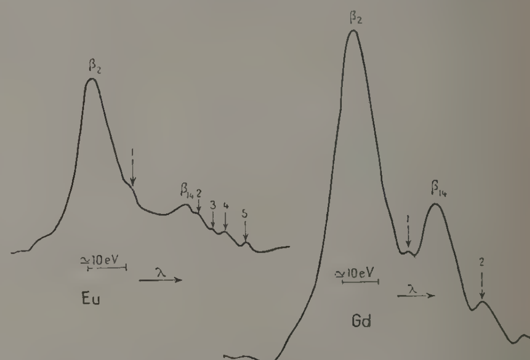


Fig. 7. Fig. 8.

Pour l'émission β_2, Coster a remarqué dans le cas des éléments Ce (58) à Yb (70) un élargissement vers les grandes longueurs d'onde avec un maximum



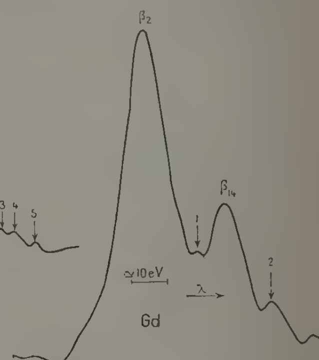


Fig. 9. Fig. 10.

très net qu'il appelle β_{14}. Mon étude a montré que β_{14} est une raie distincte que j'ai pu séparer de β_2 dans tous les cas des éléments étudiés. De plus, β_{14} n'est pas la seule raie qui accompagne β_2 vers les grandes longueurs d'onde, mais il existe d'autres maxima secondaires.

Comme pour γ_{10} et γ_9 par rapport à γ_2 et γ_1, l'intensité de β_{14} et sa position par rapport à β_2 dépendent du numéro atomique. Dans le cas du thulium, sa fréquence coïncide avec celle attendue pour l'émission dipolaire β_{15}; par conséquent la valeur donnée comme longueur d'onde pour β_{14} représente aussi celle correspondant à β_{15}.

Dans le tableau III sont rapportées les longueurs d'onde et les fréquences des maxima secondaires et leurs distances énergétiques par rapport à β_2, β_{15} et β_{14}, tandis que les figures 9 à 12 représentent des enregistrements microphotométriques de la région β_2, β_{15}, β_{14} pour les différents éléments étudiés.

TABLEAU II.

	λ (u. x).	$\frac{\nu}{R}$.	Par rapport à γ_1. $\Delta\frac{\nu}{R}$.	Par rapport à γ_1. Δ (eV).	Par rapport à γ_9. $\Delta\frac{\nu}{R}$.	Par rapport à γ_9. Δ (eV).
Europium (fig. 5).						
γ_1	1 654,05	550,93	0	0	+ 1,78	+ 24,1
1	1 657,56	549,76	— 1,17	— 15,8	+ 0,61	+ 8,2
2	1 658,33	549,51	— 1,42	— 19,2	+ 0,36	+ 4,8
γ_9	1 659,41	549,15	— 1,78	— 24,1	0	0
3	1 660,47	548,80	— 2,13	— 28,9	— 0,35	— 4,7
4	1 661,54	548,44	— 2,49	— 33,8	— 0,71	— 9,6
5	1 663,23	547,89	— 3,04	— 41,2	— 1,26	— 17,1
Gadolinium (fig. 6).						
γ_1	1 599,13	573,43	0	0	+ 1,89	+ 25,6
1	1 592,97	572,05	— 1,38	— 18,7	+ 0,51	+ 6,9
γ_9	1 594,41	571,54	— 1,89	— 25,6	0	0
2	1 597,45	570,45	— 2,98	— 40,4	— 1,09	— 14,7
3	1 599,69	569,65	— 3,78	— 51,3	— 1,89	— 25,6
Terbium (fig. 7).						
γ_1	1 527,00	596,77	0	0	+ 1,95	+ 26,4
1	1 531,34	596,07	— 0,70	— 9,5	+ 1,25	+ 19,9
γ_9	1 532,01	594,82	— 1,95	— 26,4	0	0
2	1 533,34	594,30	— 2,47	— 33,5	— 0,52	— 7
3	1 535,01	593,65	— 3,12	— 42,3	— 1,17	— 18
4	1 536,35	593,13	— 3,64	— 49,4	— 1,69	— 22,9
Holmium (fig. 8).						
γ_1	1 414,48	644,24	0	0	+ 1,17	+ 15,8
γ_9	1 417,06	643,07	— 1,17	— 15,8	0	0
1	1 419,78	641,83	— 2,41	— 32,7	— 1,24	— 16,8
2	1 421,26	641,17	— 3,07	— 41,6	— 1,90	— 25,7
3	1 422,94	640,41	— 3,83	— 51,9	— 2,66	— 36,1

Une comparaison des raies γ_{10}, γ_9, β_{14} des différents éléments en ce qui concerne leur position par rapport aux raies γ_2, γ_1, β_2 qu'elles accompagnent, montre que la différence $\beta_2 - \beta_{14}$ est légèrement supérieure à la différence $\gamma_1 - \gamma_9$, tandis que la différence $\gamma_2 - \gamma_{10}$ est plus petite. La figure 15 montre la variation de ces différences en $\frac{\nu}{R}$, en fonction du numéro atomique, d'après les valeurs que j'ai obtenues [y compris celles relatives à l'erbium (68)], d'après celles de Coster pour les terres rares plus légères que l'europium et d'après celles trouvées pour le dysprosium (66) par Barrère [2] et pour l'ytterbium (70)

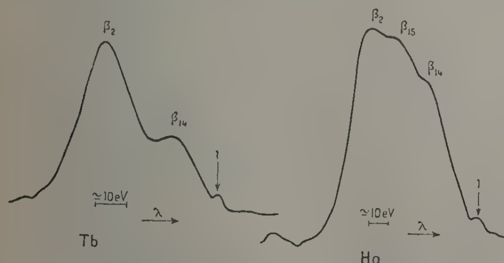


Fig. 11. Fig. 12.

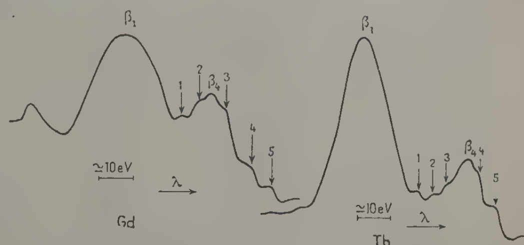


Fig. 13. Fig. 14.

TABLEAU III.

	λ (u. X.).	$\frac{\nu}{R}$.	Par rapport à β_2. $\Delta\frac{\nu}{R}$.	Par rapport à β_2. Δ (eV).	Par rapport à β_{15}. $\Delta\frac{\nu}{R}$.	Par rapport à β_{15}. Δ (eV).	Par rapport à β_{14}. $\Delta\frac{\nu}{R}$.	Par rapport à β_{14}. Δ (eV).
			Europium (*fig.* 9).					
β_2	1 808,0$_3$	504,0$_1$	0	0	+ 0,1$_7$	+ 2,3	+ 1,9$_0$	+ 25,7
β_{15}	1 808,6$_4$	503,8$_4$	— 0,1$_7$	— 2,3	0	0	+ 1,7$_3$	+ 23,4
1	1 810,7$_7$	503,2$_4$	— 0,7$_7$	— 10,5	— 0,6$_0$	— 8,1	+ 1,1$_3$	+ 15,3
β_{14}	1 814,8$_8$	502,1$_1$	— 1,9$_0$	— 25,7	— 1,7$_3$	— 23,4	0	0
2	1 815,8$_3$	501,8$_4$	— 2,1$_7$	— 29,4	— 2,0$_0$	— 27,1	0,2$_7$	— 3,6
3	1 816,9$_3$	501,5$_4$	— 2,4$_7$	— 33,5	— 2,3$_0$	— 31,2	— 0,5$_7$	- 7,7
4	1 817,7$_5$	501,3$_1$	— 2,7$_0$	— 36,6	— 2,5$_3$	— 34,3	— 0,8$_0$	10,8
5	1 819,4$_0$	500,8$_6$	— 3,1$_5$	— 42,7	— 2,9$_8$	— 40,4	— 1,2$_5$	— 16,9
			Gadolinium (*fig.* 10).					
β_2	1 741,8$_6$	523,1$_5$	0	0	+ 0,3$_7$	+ 5,0	+ 1,9$_9$	+ 27,0
β_{15}	1 743,1$_2$	522,7$_8$	— 0,3$_7$	— 5,0	0	0	+ 1,6$_2$	+ 21,9
1	1 746,0$_3$	521,9$_0$	— 1,2$_5$	— 16,9	— 0,8$_8$	— 11,9	+ 0,7$_4$	+ 10,0
β_{14}	1 748,5$_4$	521,1$_6$	— 1,9$_9$	— 27,0	— 1,6$_2$	— 21,9	0	0
2	1 752,0$_0$	520,1$_3$	— 3,0$_2$	— 40,9	— 2,6$_5$	— 35,9	— 1,0$_3$	13,9
			Terbium (*fig.* 11).					
β_2	1 679,4$_8$	542,5$_9$	0	0	+ 0,1$_3$	+ 1,7	+ 1,9$_8$	+ 26,8
β_{15}	1 679,8$_8$	542,4$_6$	— 0,1$_3$	— 1,7	0	0	+ 1,8$_5$	+ 25,1
β_{14}	1 685,6$_3$	540,6$_1$	— 1,9$_8$	— 26,8	— 1,8$_5$	— 25,1	0	0
1	1 687,6$_9$	539,9$_5$	— 2,6$_4$	— 35,8	— 2,5$_1$	- 34,0	— 0,6$_6$	- 8,9
2	1 690,5$_4$	539,0$_4$	— 3,5$_5$	— 48,1	— 3,4$_2$	— 46,4	— 1,5$_7$	— 21,3
			Holmium (*fig.* 12).					
β_2	1 563,9$_2$	582,8$_1$	0	0	+ 0,6$_9$	+ 9,3	+ 1,3$_3$	+ 18
β_{15}	1 565,4$_3$	582,1$_2$	— 0,6$_9$	— 9,3	0	0	+ 0,6$_4$	+ 8,6
β_{14}	1 567,1$_5$	581,4$_8$	— 1,3$_3$	— 18,0	— 0,6$_4$	— 8,6	0	0
1	1 569,7$_5$	580,5$_1$	— 2,3$_0$	— 31,2	— 1,6$_1$	- 21,8	- 0,9$_7$	— 12,6

TABLEAU IV.

	λ (u. X.).	$\frac{\nu}{R}$.	Par rapport à β_1. $\Delta\frac{\nu}{R}$.	Par rapport à β_1. Δ (eV).	Par rapport à β_4. $\Delta\frac{\nu}{R}$.	Par rapport à β_4. Δ (eV).
			Gadolinium (*fig.* 13).			
β_1	1 843,0$_1$	494,4$_4$	0	0	+ 1,9$_3$	+ 26,1
1	1 847,7$_7$	493,1$_7$	— 1,2$_7$	— 17,2	+ 0,6$_6$	+ 8,9
2	1 849,1$_3$	492,8$_0$	— 1,6$_4$	— 22,2	+ 0,2$_9$	+ 3,9
β_4	1 850,2$_2$	492,5$_1$	— 1,9$_3$	— 26,1	0	0
3	1 851,4$_4$	492,1$_9$	— 2,2$_5$	— 30,5	— 0,3$_2$	— 4,3
4	1 854,0$_2$	491,5$_1$	— 2,9$_3$	— 39,7	— 1,0$_0$	— 13,5
5	1 855,6$_5$	491,0$_7$	— 3,3$_7$	— 45,7	— 1,4$_4$	— 19,5
			Terbium (*fig.* 14).			
β_1	1 773,7$_6$	513,7$_5$	0	0	+ 2,5$_7$	+ 34,8
1	1 777,9$_8$	512,5$_0$	— 1,2$_5$	— 16,9	+ 1,3$_2$	+ 17,9
2	1 779,8$_3$	511,9$_9$	— 1,7$_6$	— 23,8	+ 0,8$_1$	+ 11,0
3	1 780,7$_5$	511,7$_3$	— 2,0$_2$	— 27,4	+ 0,5$_5$	+ 7,4
β_4	1 782,6$_8$	511,1$_8$	— 2,5$_7$	— 34,8	0	0
4	1 783,6$_0$	510,8$_9$	— 2,8$_6$	— 38,8	— 0,2$_9$	— 3,9
5	1 785,2$_4$	510,4$_4$	— 3,3$_1$	— 44,9	— 0,7$_4$	— 10,0

par M. L. Allais [3]. On voit que les différences $\gamma_1 - \gamma_9$ et $\beta_2 - \beta_{14}$ croissent d'une façon à peu près linéaire jusqu'au terbium et décroissent brusquement à partir de cet élément.

Quant à la différence $\gamma_2 - \gamma_{10}$, elle décroît d'une façon régulière jusqu'au terbium, mais à partir de cet élément elle décroît aussi brusquement; comme je l'ai signalé ci-dessus, à partir du thulium γ_{10} ne peut plus être distinguée de γ_2.

J'ai remarqué, de plus, que β_4 se présente aussi comme complexe, étant accompagnée par plusieurs maxima vers les grandes et petites longueurs d'onde.

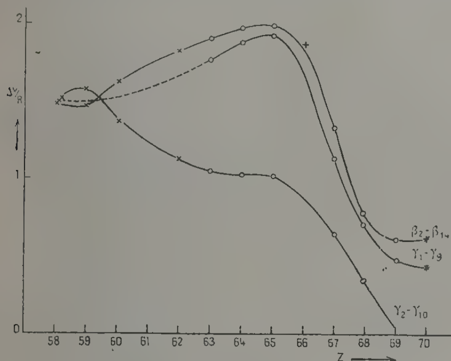


Fig. 15.

Dans les figures 13 et 14, on voit des enregistrements microphotométriques de la région de β_4 pour les éléments Gd et Tb. Dans le tableau IV sont données les longueurs d'onde, les fréquences et la distance des différents maxima par rapport à β_1 et à β_4. Comme dans tous les cas, la numérotation donnée à ces maxima est tout à fait arbitraire, il n'existe aucune relation entre les différents maxima de même numéro.

Le phénomène de démultiplication a été remarqué aussi dans les autres séries spectrales. Ainsi le travail fondamental de Lindberg [4] sur les spectres M montre pour les émissions $4f \rightarrow 3d$ un affaiblissement considérable de $M\alpha(M_V N_{VI,VII})$ avec une démultiplication très compliquée; $M\beta(M_{IV} N_{VI})$ reste plus simple avec une composante intense bien définie lorsque le numéro atomique décroît.

Les spectres N des terres rares ont été observés par Siegbahn et Magnusson [5]. Ils ont obtenu des multiplets très compliqués dont le dépouillement n'a pu être effectué !

Quant aux spectres K, aucun effet de démultiplication n'a été signalé; il serait difficilement observable à cause de la faible dispersion en énergie.

Comme je l'ai signalé ci-dessus, les multiplets observés pour toutes les terres rares affectent principalement les transitions partant des niveaux N. Il semble donc que le phénomène de démultiplication soit dû à l'existence de la couche interne incomplète $N_{VI,VII}$ $(4f)$.

En ce qui concerne les multiplets observés sur β_4 $(L_I M_{II})$, j'ai vérifié, pour différents éléments de numéro atomique plus grand, que cette émission se présente comme simple; quant aux éléments plus légers que les terres rares, le travail de L. G. Parratt [6] sur la largeur et l'intensité des raies L de l'argent a montré que l'émission β_4 a une forme très simple; de plus, P. Haglund [7] dans son étude des spectres L des éléments I (53) à Rb (37) n'a remarqué aucune anomalie sur la forme de cette émission. Il est donc probable que les couches incomplètes affectent aussi les niveaux plus profonds.

Dans le cas des multiplets observés dans les spectres L et M des terres rares, il est probable que le spin joue aussi un rôle, étant donné qu'en apparence $\gamma_2(L_I N_{II})$ et $\beta_4(L_I M_{II})$ sont démultipliées, mais non γ_3 $(L_I N_{III})$ et $\beta_3(L_I M_{III})$. De plus, il n'est pas impossible que le groupe de multiplets β_{14} corresponde plutôt avec β_{15} $(L_{III} N_V)$ qu'avec β_2 $(L_{III} N_{IV})$; il n'est pas impossible non plus qu'une partie au moins de la structure compliquée de l'émission globale γ_4 (traitée dans une publication antérieure [8]) corresponde à des démultiplications de même nature. Signalons en plus que dans le cas du spectre M les démultiplications affectent les émissions $M\alpha(M_V N_{VI,VII})$ et $M\beta$ $(M_{IV} N_{VI})$. Toutefois il ne m'a pas été possible d'effectuer une identification ni un classement des composantes des multiplets observés. Ce travail serait certainement très difficile, car il s'agit de spectres à multiplicité élevée : mais je crois qu'aucune théorie ne pourrait se développer pour les interactions conduisant à ces démultiplications, en l'absence de résultats expérimentaux systématiques, précis et homogènes, sur les spectres des multiplets qui traduisent ces interactions.

Manuscrit reçu le 29 juillet 1954.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Coster D. — *Phil. Mag.*, 1922, **44**, 545.
[2] Barrere G. — *J. Physique Rad.*, 1947, **8**, 72.
[3] Allais M. L. — *Cahiers de Physique*, 2e série, 1942, 13.
[4] Lindberg E. — *Nova Acta Reg. Soc. Sc.*, Upsal, 4e série, 1931, **10**, n° 7.
[5] Siegbahn M. et Magnusson T. — *Z. Physik*, 1934, **88**, 559.
[6] Parrat L. G. — *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 99.
[7] Haglund P. — *Arkiv Mat. Astr. Fysik*, 1941, **28 A**, n° 8.
[8] Sakellaridis P. — *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 271.

LETTRES A LA RÉDACTION

TELÉCOMMANDE D'APPAREILS PAR FAISCEAU LUMINEUX. APPLICATION A LA STABILISATION ÉLECTRONIQUE DES TRÈS HAUTES TENSIONS

Par Georges Dôme,

Centre de Physique nucléaire de l'École Royale Militaire de Belgique.

Il arrive assez souvent en Physique que l'on doive commander à partir du sol certains appareils qui se trouvent portés à des potentiels très élevés par rapport à la terre. Ce cas se présente notamment si l'on veut stabiliser électroniquement de très hautes tensions.

Le moyen de commande idéal est une onde électromagnétique, de longueur d'onde suffisamment courte toutefois pour qu'on puisse la diriger et l'empêcher ainsi de perturber le reste du laboratoire. Dès lors, la lumière constitue un moyen de transmission parfaitement adapté au problème actuel.

On a déjà utilisé plusieurs fois un faisceau lumineux pour la commande d'appareils à distance, soit en combinant un galvanomètre à miroir à l'émission, avec deux cellules photoélectriques à la réception [1], soit encore en déclenchant certains phénomènes par des impulsions lumineuses assez espacées dans le temps [2]. Dans le premier cas, on est limité par l'inertie mécanique du galvanomètre; dans le second, on réalise une commande par tout ou rien.

C'est pourquoi nous nous sommes proposés de réaliser une transmission lumineuse permettant de passer une bande de fréquences aussi étendue que possible. A cette fin, la source lumineuse émet des impulsions très courtes, dont la fréquence de répétition élevée est modulée par le signal à transmettre.

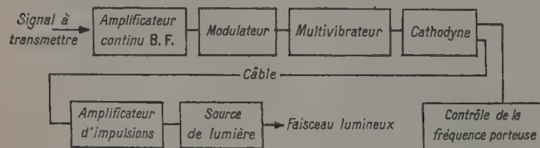


Schéma 1.

L'ensemble du système émetteur est résumé par le schéma 1.

Le multivibrateur engendre des impulsions électriques très courtes, dont la fréquence de répétition est commandée par le modulateur. Ces impulsions électriques sont transformées en impulsions lumineuses par la source de lumière. Un système optique concentre la lumière en un faisceau de rayons parallèles.

Des appareils de mesure contrôlent la fréquence de répétition des impulsions en l'absence de modulation (fréquence porteuse), et permettent de vérifier si la fréquence porteuse correspond bien à l'accord des circuits du récepteur.

L'ensemble du système récepteur se présente selon le schéma 2.

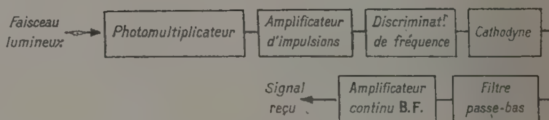


Schéma 2.

Un système de lentilles placées devant le photomultiplicateur concentre sur la cathode de celui-ci la lumière venue de l'émetteur. Le photomultiplicateur retransforme les impulsions lumineuses reçues en impulsions électriques, qui sont amplifiées puis détectées. Un filtre passe-bas élimine la fréquence porteuse du signal détecté.

Caractéristiques techniques de la transmission en fonctionnement à l'École Royale Militaire de Belgique. — La source de lumière est un tube à gaz à deux électrodes. Le « glow modulator » 1B59/R 1130 B de Sylvania fournit une source de petit diamètre convenant très bien; mais il peut parfaitement être remplacé par un tube au néon, beaucoup moins cher, par exemple le 4687 de Philips.

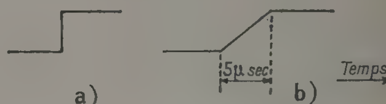


Schéma 3.

Le photomultiplicateur est un 931 A de RCA.

Les impulsions lumineuses, mesurées à la sortie du photomultiplicateur, durent approximativement 0,2 µs; leur fréquence de répétition en l'absence de modulation (c'est-à-dire la fréquence porteuse) est environ un million par seconde.

Ce système transmet fidèlement les fréquences allant de 0 à 50 kc/s. La réponse du récepteur à une fonction unité (*a*) appliquée à l'entrée de l'émetteur, monte en 5 µs (*b*) (*voir* schéma 3); cette durée est déterminée essentiellement par la constante de temps du circuit de détection.

La constante de temps du circuit de détection est également la cause principale d'un certain retard

entre le signal reçu et le signal qui module l'entrée de l'émetteur. Ce retard est de 5 μs environ, c'est-à-dire qu'il correspond à un déphasage de 90° pour un signal modulateur de 50 kc/s.

Remarque. — Au lieu de moduler les impulsions lumineuses en fréquence, on pourrait les moduler en position, et réaliser une transmission lumineuse à plusieurs canaux, semblable aux systèmes multiplex utilisés pour les télécommunications.

Stabilisation électronique des très hautes tensions. — Le principe de la stabilisation électronique des hautes tensions par triode-série est bien connu [3]. La triode régulatrice, mise en série avec la charge, est portée à la haute tension, de sorte que la polarisation de sa grille doit être commandée à distance et sans câble. Le procédé de transmission lumineuse décrit ci-dessus a l'avantage d'être simple et parfaitement directif, contrairement aux transmissions en radiofréquences.

Une stabilisation électronique basée sur cette transmission se représente donc selon le schéma 4.

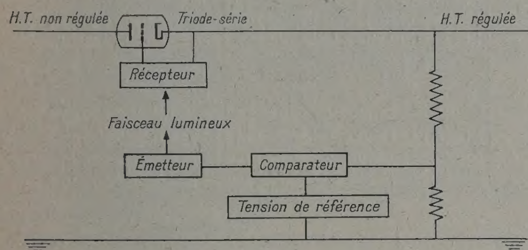


Schéma 4.

Actuellement, nous étudions l'application de ce procédé à la stabilisation des hautes tensions de l'ordre d'un million de volts, fournies par les générateurs du type Cockroft-Walton.

Je remercie MM. les Professeurs Henriot et Ledrus, ainsi que M. Thomas, pour l'intérêt qu'ils ont témoigné à ce travail; je remercie aussi spécialement M. d'Hoop pour la contribution précieuse qu'il a apportée à la réalisation du projet initial.

Manuscrit reçu le 15 mars 1955.

[1] *Rev. Sc. Instr.*, 1953, **24**, 1070 et 638.
[2] *Rev. Sc. Instr.*, 1953, **24**, 809.
[3] *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 290.

ATTÉNUATEUR ÉTALON POUR CRISTAUX DÉTECTEURS U. H. F.

Par J. Munier, Ing. I. E. G. et I. R. G.,

Laboratoire de Haute Fréquence
de l'Université de Grenoble.

1. Étalonnage des détecteurs à cristal. Utilisation d'un atténuateur à piston. — Certaines méthodes de mesure en U. H. F., où il est fait usage d'un détecteur à cristal nécessitent la connaissance de la caractéristique de détection du cristal utilisé dans une gamme plus ou moins étendue de puissances. Un procédé simple et efficace, pour obtenir cette caractéristique, consiste à alimenter le circuit H. F. du détecteur par un générateur, à travers un atténuateur étalonné à piston (guide d'onde à la coupure), appareil dont l'intérêt est de fournir, grâce à sa loi exponentielle, une large gamme d'affaiblissements avec une précision relative constante.

Malheureusement, les atténuateurs usuels de ce type fonctionnent très loin de la fréquence de coupure, afin que l'atténuation par unité de longueur soit pratiquement indépendante de la fréquence, et leur constante d'affaiblissement est très grande (de l'ordre de 40 dB/cm); il nous a paru intéressant de réaliser un atténuateur à faible affaiblissement linéaire, destiné uniquement à l'étalonnage des cristaux dans une bande étroite de fréquence. La sensibilité maximum des récepteurs à cristal étant de l'ordre de 10^{-9} W et la puissance maximum que peut supporter un cristal de l'ordre de 0,1 W, c'est une gamme de 80 dB environ qu'il faudrait couvrir au moyen de l'atténuateur pour obtenir la caractéristique de détection complète. En général, une gamme de 40 dB suffit; on peut d'ailleurs toujours étendre la gamme couverte par recoupements, en introduisant un affaiblissement supplémentaire fixe.

2. Caractéristiques de l'appareil. — *La fréquence nominale* choisie est de 3293 MHz ($\lambda = 9,11$ cm). L'atténuateur est constitué essentiellement (*fig.* 1)

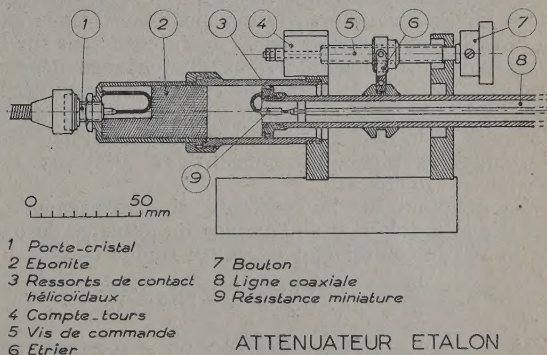


Fig. 1.

par un guide circulaire H_{11} à la coupure, de rayon 1,2 cm, excité à une extrémité par une boucle reliée à une ligne coaxiale débouchant au centre d'un piston mobile; le manche du piston est entraîné par une vis de commande parallèle à son axe. L'autre extrémité du guide se prolonge par un élément de même section, mais rempli d'ébonite, dont la constante diélectrique est 6,16 et qui se termine par un fond de court-circuit où est logé le porte-cristal.

Les longueurs d'onde de coupure sont, pour la partie de guide remplie d'air

$$\lambda_c(H_{11}) = 4,095 \text{ cm} \quad \text{et} \quad \lambda_c(E_{01}) = 3,14 \text{ cm},$$

et pour la partie remplie d'ébonite, respectivement, 10,2 et 7,78 cm; l'onde H_{11} se propage donc sans atténuation notable dans celle-ci; par contre, les modes supérieurs indésirables (en particulier E_{01}) y sont atténués. Par ailleurs, la longueur de l'élément de guide rempli d'ébonite est ajustée de manière à former un volume résonnant pour le mode H_{11}, sur la fréquence nominale, de manière à augmenter la sensibilité de l'appareil.

A la fréquence nominale, la *constante d'atténuation* est de 11,905 dB/cm, d'où il résulte que le pas de la vis qui entraîne le piston mobile doit être de 0,840 mm, si l'on veut que l'affaiblissement soit de 1 dB par tour de vis; ce pas est facilement réalisable sur un tour dont la vis mère a un pas de 3 mm, avec un train d'engrenages dont les rapports de dents sont $\frac{35}{50}$ et $\frac{40}{100}$.

La vis de commande, munie d'un bouton, entraîne un petit compteur de tours qui indique donc directement le nombre de décibels et dixièmes de décibels.

3. **Linéarité, précision et gamme de fréquence.** — Les atténuateurs de ce type sont linéaires en décibels, sauf lorsque la longueur du guide à la coupure devient très petite, c'est-à-dire quand, d'une part, la distorsion du champ à proximité de la boucle d'excitation se fait sentir à la sortie du guide et que, d'autre part, l'impédance de sortie réagit sur l'impédance d'entrée. Les effets de la distorsion du champ sont ici fortement atténués en raison de la présence de l'élément de guide rempli d'ébonite qui fait office de filtre d'onde pour les modes parasites créés par la boucle d'entrée; la course du piston vers les atténuations faibles n'est alors pratiquement limitée que par la réaction du circuit de sortie de l'atténuateur sur le circuit d'entrée, réaction dont l'importance dépend des conditions d'adaptation de l'atténuateur au générateur. La distance minimum entre la face avant de l'ébonite et la face du piston, au-dessous de laquelle l'atténuateur n'est plus linéaire en décibels, est d'environ 10 mm.

La précision sur la constante d'affaiblissement α est liée à la précision de l'alésage du guide et du pas de la vis de commande; un calcul rapide donne

$$\frac{d\alpha}{\alpha} = -\frac{dr}{r}\left(\frac{2\pi}{\alpha\lambda_c}\right)^2 = -1,25\,\frac{dr}{r},$$

d'où il ressort qu'une précision de $\pm$ 0,02 mm sur l'alésage correspond à une précision de $\pm$ 1/1000 sur l'affaiblissement.

Par ailleurs, une variation de $\pm$ 0,02 mm du pas de la vis de commande entraîne une erreur de $\pm$ 0,02dB

Enfin, notons qu'un écart relatif $\frac{d\lambda}{\lambda}$ de la longueur d'onde par rapport à la longueur d'onde nominale provoque une erreur relative sur l'affaiblissement

$$\frac{d\alpha}{\alpha} = \frac{d\lambda}{\lambda}\left(\frac{2\pi}{\alpha\lambda}\right)^2 = +0,25\,\frac{d\lambda}{\lambda}.$$

L'erreur est donc inférieure à $\pm$ 0,5 pour 100 dans la bande 8,92 à 9,28 cm.

4. **Étalonnage d'un cristal.** — L'allure de la caractéristique de détection d'un cristal diffère selon que celui-ci est chargé par une faible ou une forte résistance; lorsqu'on utilise un galvanomètre, il est nécessaire d'équiper celui-ci d'un affaiblisseur à résistance d'entrée constante, quelle que soit la position du commutateur de sensibilité.

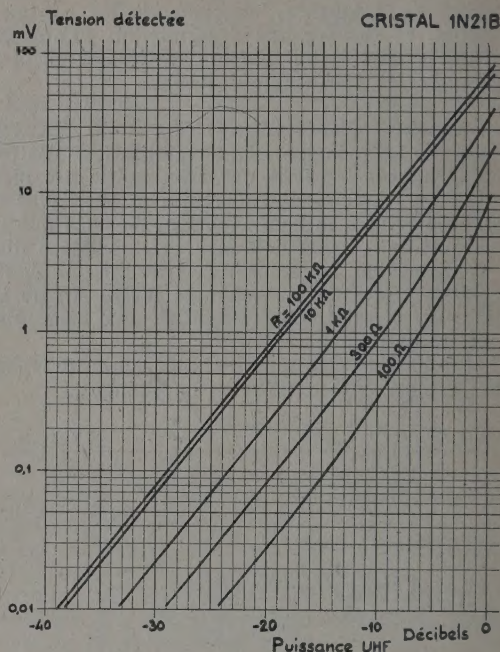


Fig. 2.

Nous avons reproduit ci-joint (*fig.* 2) les caractéristiques de détection d'un cristal 1 N21B, pour différentes valeurs de la résistance de charge. On remarque que ce cristal est parfaitement quadratique dans une gamme de 40 dB, lorsqu'il est chargé sur une résistance supérieure à 10 kΩ.

Manuscrit reçu le 28 février 1955.

OBSERVATION OPTIQUE D'UN CHANGEMENT DE PHASE DU FLUOSILICATE DE MANGANÈSE HEXAHYDRATÉ

Par Ikuji Tsujikawa [1] et Lucienne Couture,

Laboratoire A. Cotton,
C. N. R. S., Bellevue (Seine-et-Oise).

Le cristal de fluosilicate de manganèse fait partie d'une série de cristaux rhomboédriques de fluosilicates, fluozirconates, fluostannates, chlorostannates, fluotitanates, chloroplatinates de magnésium, manganèse, fer, nickel, cobalt, cuivre, zinc.

Il est probable que ces cristaux ont la même structure cristalline que le chlorostannate de nickel étudié par Pauling [1]. Ce cristal, de symétrie $C_{3i}^2 - R\bar{3}$,

(1) Université de Tohoku, Japon.

contient une fois la formule par maille élémentaire.

Les groupes octaédriques $[SnCl_6]^{--}$ et $[Ni(H_2O)_6]^{++}$ sont arrangés en colonnes compactes, neutres, parallèles à l'axe ternaire. Les liaisons électrostatiques entre colonnes sont relativement rares, ce qui explique le clivage facile du cristal suivant les faces $(1\bar{1}0)$ parallèles à l'axe ternaire.

Le cristal de $MnSiF_6$, $6H_2O$ reste entier et transparent quand la température s'abaisse jusqu'à la température de l'hélium liquide.

Nous avons observé deux plaques cristallines, entre polariseurs croisés, en lumière parallèle et en lumière convergente. L'une des plaques était taillée perpendiculairement, l'autre parallèlement à l'axe ternaire. Les phénomènes optiques sont normaux, pour un cristal rhomboédrique, au-dessus de —40° C. A basse température le cristal est composé de cristallites en forme de plaques minces parallèles aux plans de clivage. Ces cristallites, observés dans la lame perpendiculaire à l'axe du cristal, sont biréfringents ; une de leurs lignes neutres est orientée à $17 \pm 3°$ des plans de clivage; on trouve pour ces lignes neutres, selon le cristallite considéré, les trois orientations se déduisant l'une de l'autre par symétrie autour de l'axe ternaire. On peut donc penser qu'à basse température la symétrie du cristal est inférieure à la symétrie rhomboédrique.

Le changement de phase se produit à une température de $-50 \pm 4°$ C au refroidissement, et, au réchauffement, à une température de $-40 \pm 2°$ C. Les limites des domaines cristallins, de même que l'orientation des lignes neutres sont différents à chaque refroidissement.

Il est probable que les colonnes qui forment l'unité de structure dans le cristal rhomboédrique sont conservées, puisque les faces de séparation entre cristallites sont parallèles à ces colonnes; le changement de phase peut s'effectuer par rotation de ces colonnes et réarrangement des liaisons les unissant, liaisons qui dépendent en particulier de l'orientation des molécules d'eau.

Il est possible que d'autres sels de la même série présentent également un changement de phase.

Manuscrit reçu le 4 mars 1955.

[1] PAULING L. — *Z. Kristall.*, 1930, **72**, 482.

A PROPOS DE LA THÉORIE CINÉTIQUE DES PLASMAS HOMOGÈNES

Par Michel BAYET,
Faculté des Sciences de Toulouse,
Jean-Loup DELCROIX,
Laboratoire de Physique de l'E. N. S.
et Jean-François DENISSE,
Observatoire de Paris, Section d'Astrophysique.

Nous venons d'avoir connaissance d'un article de H. Kober [1] qui traite un cas particulier de notre formule générale donnant $J(f)$ [2], celui où $m = 0$ (pas de champ magnétique) et où les particules qui se heurtent sont des sphères rigides élastiques de rayons respectifs r et R (on pose : $r + R = \sigma$), sans interaction à distance.

Dans ce cas, les relations (131) de notre article [2] se réduisent à la seule égalité

$$J(C_{l,0}) = -\nu_l C_{l,0}$$

tandis que la relation (37) donne

$$\nu_l = \frac{N\pi v\sigma^2}{2}\int_\pi^0 [1 - P_l(\cos\chi)]\,\mathrm{d}(\cos\chi)$$

puisqu'alors

$$p = \sigma\cos\frac{\chi}{2}, \qquad p\,\mathrm{d}p = \frac{\sigma^2}{4}\sin\chi\,\mathrm{d}\chi.$$

Par suite,

$$\nu_0 = 0,$$
$$\nu_l = N\pi v\sigma^2 = Nqv = \frac{v}{\lambda} \quad \text{quel que soit } l > 0$$

(q désigne la « section de choc », λ le « libre parcours moyen », quantités toutes deux indépendantes de v dans cette hypothèse).

Les $C_{l,0}$ étant identiques aux polynomes de Legendre P_l, on retrouve donc, en désignant par a_l une fonction isotrope de la vitesse v et du temps t, la formule (9) de Kober

$$J(a_l P_l) = -a_l\nu_l P_l = -N\pi v\sigma^2 a_l P_l. \qquad (132)$$

Donc, pour des sphères rigides sans interaction, toutes les fréquences de relaxation sont égales et s'identifient à la fréquence de collision des particules, qui est alors bien définie et proportionnelle à la vitesse.

Manuscrit reçu le 28 février 1955.

[1] KOBER H. — *Ann. Physik*, 1952, **11**, 1.
[2] BAYET J., DELCROIX J. L. et DENISSE J. F. — *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 274.

ÉCLAIRCISSEMENTS SUR LES CATAPHORÈSES DE P. JOLIBOIS ET L'INVERSION DU PHÉNOMÈNE D'HITTORF

Par M. L.-H. COLLET,
Laboratoire de Physique-Enseignement, Sorbonne.

Nous montrerons ailleurs pourquoi la théorie de l'Électrolyse, proposée par P. Jolibois [1] nous paraît inacceptable et comment les quelques expériences qui lui avaient semblé cruciales s'expliquent bien dans la théorie classique.

L'une de ces expériences que P. Jolibois a nommée Cataphorèse des acides et des bases [2], est originale. Lorsqu'en solution aqueuse, on électrolyse un acide fort, le courant électrique étant maintenu constant par une augmentation suffisante de la tension, on observe qu'à partir de la cathode se développe une couche d'eau pure dont la frontière acide, très nette si l'on prend quelques précautions, progresse à la vitesse de l'ion radical vers l'anode où se concentre

l'électrolyte. Des faits identiques sont observables avec les bases.

Il s'agit là d'un phénomène général qui a permis une nouvelle détermination de la mobilité des ions. Cette « méthode des sondes » [3] ne peut être assimilée, nous semble-t-il, à la méthode de la surface mobile, car dans celle-ci on ajuste les solutions de telle sorte que les ions aient des vitesses voisines; c'est une expérience délicate et instable. Au contraire, dans l'électrolyse d'un acide, l'apparition spontanée de la colonne d'eau cathodique est inévitable et la concentration des ions H^+ et OH^- y est constante et très différente de celle de l'électrolyte. La précision de la méthode est faible (quelques centièmes), cependant l'absence de solution indicatrice la rend très avantageuse pour l'étude des solutions diluées (de 10^{-3} à 10^{-5} N) [4].

C'est en fait ce même phénomène des cataphorèses que nous avons appelé Inversion du phénomène d'Hittorf. Nous étant placé, pour étudier l'Électrosmose, dans les mêmes conditions expérimentales que P. Jolibois (tensions élevées, solutions diluées), nous avions observé les mêmes phénomènes [5] et établi pour les interpréter une expression des variations de concentration aux électrodes tenant compte de l'hydratation des ions [6], [7]. Cette expression traduisait en fait la théorie classique. Les équations

$$p_A = N[t_+ - k(t_+ n_+ - t_- n_-)],$$
$$p_C = N[t_- + k(t_+ n_+ - t_- n_-)]$$

dans lesquelles $t_\pm$ et $n_\pm$ désignent respectivement les nombres de transport et d'hydratation des deux ions, nous montrent en effet, que les pertes observées (p_A, p_C) sont dues non seulement à leurs migrations ($t_\pm$), mais aussi à un apport d'eau d'hydratation ($t_+ n_+ - t_- n_-$), celle-ci venant prendre la place de la solution qu'elle refoule vers l'autre électrode. C'est l'image même de la cataphorèse.

Après avoir montré que cette théorie classique est incorrecte [8], nous sommes arrivé à la certitude que *les nombres de transport d'Hittorf sont les vrais nombres de transport* sans qu'il faille leur faire subir une quelconque correction d'hydratation [9]. On a alors

$$p_A = N t_+, \qquad p_C = N t_-.$$

Dans ces conditions, une augmentation de la concentration anodique oblige à considérer pour le cation un nombre de transport négatif.

A priori, cet état d'électrolyse n'est pas absurde; nous avions déjà prévu qu'il pourrait se présenter dans des solutions en mouvement [5]. Il est possible d'expliquer ainsi les cataphorèses. Le fait que l'électrolyte ait un ion en commun avec le solvant confère en effet une souplesse inappréciable aux réarrangements internes de la solution. On peut très bien croire que les ions H^+ nécessaires à la neutralisation des ions OH^- affluant à la frontière de la colonne d'eau sont intégralement empruntés à cet endroit, cependant que dans une section non perturbée de la solution, les cations migrent vers l'anode avec une vitesse réduite. C'est cette fuite de l'électrolyte qui, selon P. Jolibois, constituait un paradoxe dans la théorie classique.

Mais une analyse plus approfondie démontre, comme conséquence fondamentale de notre théorie, qu'*il est impossible que dans une solution en équilibre s'établisse spontanément une électrolyse telle que l'un des ions soit animé d'un mouvement contraire à la force électrique qui lui est appliquée.* En effet, les ions prennent initialement leurs vitesses absolues mais cet état, s'il correspond à un apport d'eau d'hydratation à la cathode, provoque un reflux hydrodynamique égal vers l'anode; celui-ci ayant pour effet de ralentir le cation et d'accélérer l'anion, il va s'établir très rapidement un régime d'équilibre et les mobilités expérimentales ainsi atteintes auront évidemment le même sens que les mobilités absolues.

Dans ces conditions, il faut admettre que les cataphorèses, c'est-à-dire la migration de l'électrolyte dans son ensemble vers l'une ou l'autre électrode n'existent pas et que l'inversion du phénomène d'Hittorf n'est qu'apparente; elle doit être attribuée à des réactions secondaires (celles du radical acide ou du métal sur l'eau) et aux électrolyses parasites (celle du solvant essentiellement).

Malheureusement on manque de données numériques précises : P. Jolibois ne semble pas avoir mesuré la concentration anodique ([1]) et les mesures de Mlle Sernesse [10] sont encore trop insuffisantes, pour que l'on puisse conclure avec certitude. Il semble bien pourtant que ses résultats concernant l'électrolyse d'acide chlorhydrique entre électrodes d'argent, permettent d'affirmer que les accroissements de concentration anodique observés lorsque les électrodes sont en platine, ne sont pas dus à une « cataphorèse ».

([1]) Se reporter cependant à l'objection qu'il fit à mon exposé [7], dans laquelle il insiste sur le rôle joué par l'oxydation anodique.

Manuscrit reçu le 28 février 1955.

[1] Jolibois P. — Nouveaux aperçus sur l'Électrolyse. *Act. Scient.*, n° 973, Hermann, Paris, 1943.
[2] Jolibois P. — *C. R. Acad. Sc.*, 1941, **212**, 858; 1947, **225**, 609.
[3] Clerin J. — Thèse, Paris, 1945. *Ann. Chim.*, 1945, **20**, 244.
[4] Gilbert J. — Colloque d'Électrolyse du C. N. R. S. *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, C 123.
[5] Collet L. H. — Diplôme, Paris, 1950. *Public. Scient. Minist. Air*, N. T. 34.
[6] Rollet D. et Collet L. H. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **232**, 1760.
[7] Collet L. H. — Colloque d'Électrolyse du C. N. R. S. *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, C 69.
[8] Collet L. H. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **237**, 252.
[9] Collet L. H. — *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **239**, 266.
[10] Sernesse S. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 1963.

INFORMATION

Le prochain Congrès de l'Association Française pour l'Avancement des Sciences se tiendra à Caen, dans les locaux de la nouvelle Université, du 15 au 22 juillet. Les Sections de Physique seront présidées par M. Scherer, Professeur à la Faculté des Sciences de Caen.

Le Gérant : Maurice Blondin. 146994 Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1955.